

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
BİYOSİSTEM MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**GÜBRE YATAĞINDA KATI-SIVI AYRIMI UYGULANMIŞ İDRARIN
BİYOGAZ POTANSİYELİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Büşra KABAY
Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Ünal ŞİRİN

VAN – 2024

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
BİYOSİSTEM MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**GÜBRE YATAĞINDA KATI-SIVI AYRIMI UYGULANMIŞ İDRARIN
BİYOGAZ POTANSİYELİNİN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Büşra KABAY

Bu çalışma Van YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından
FYL-2022-10362 No'lu proje ile desteklenmiştir.

VAN – 2024

KABUL VE ONAY SAYFASI

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyosistem Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Dr. Öğretim Üyesi Ünal ŞİRİN danışmanlığında, Büşra KABAY tarafından sunulan “Gübre Yatağında Katı-Sıvı Ayrımı Uygulanmış İdrarın Biyogaz Potansiyelinin Belirlenmesi” başlıklı bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 28/12 /2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile başarılı bulunmuş ve Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Şefik TÜFENKÇİ

İmza:

Üye: Prof. Dr. Fatih Mehmet KIZILOĞLU

İmza:

Üye: Dr. Öğretim Üyesi Ünal ŞİRİN

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 23/01 /2024 tarih ve 2024/5-1 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Büşra KABAY



ÖZET

GÜBRE YATAĞINDA KATI-SIVI AYRIMI UYGULANMIŞ İDRARIN BİYOGAZ POTANSİYELİNİN BELİRLENMESİ

KABAY, Büşra

Yüksek Lisans Tezi, Biyosistem Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Ünal ŞİRİN

Ocak 2024, 77 sayfa

Bu çalışmada; Van ili iklim koşullarında süt sığırı ahırının gübre yatağında dışkı ve idrarı birbirinden ayıran alternatif bir gübre toplama yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntemle elde edilen azot içeriği yüksek idrar, karbon kaynağı olarak Van ve çevresinde bol miktarda bulunan ve kolayca elde edilen selüloz içeriği yüksek atık kâğıtların katılması ile oluşturulan karışımların anaerobik sindirim ile biyogaz potansiyelleri araştırılmıştır. Her biri iki tekerrürlü olacak şekilde beş farklı karışım hazırlanmıştır. İnokulum olarak her bir reaktöre eşit miktarda (inokulum-substrat oranı 1:1) geleneksel yöntemle gübre deposuna taşınan gübrelerden alınan gübre eklenmiştir. Biyogaz üretimi için 1000 ml hacimli 10 adet biyoreaktör kullanılmıştır. Biyogaz üretmek amacıyla biyoreaktörlere eklenen karışımlar toplam 66 gün işletilmiştir. SI_{10} , SI_{20} ve SI_{30} biyoreaktörlerinin gaz üretimi 38. günde, SI_0 biyoreaktörünün gaz üretimi ise 40. günde son bulmuştur. SI_{50} biyoreaktöründeki gaz üretimi işletim süresi boyunca devam etmiş ve 66. günde gaz üretimi ekonomik olarak yeterli olmadığından durdurulmuştur.

Araştırma sonucunda; spesifik günlük biyogaz verimlerinde 203.38 ml/gr UKM ile SI_{50} en yüksek, 68.58 ml/gr UKM ile SI_{30} biyogaz en düşük verimli biyoreaktörler olmuştur. Kümülatif spesifik metan verimi açısından en yüksek metan verimi 135.85 ml/gr UKM değeri ile SI_{50} biyoreaktöründen elde edilmiştir. En düşük metan verimi ise 33.55 ml/gr UKM değeri ile SI_{30} biyoreaktöründe görülmüştür. Toplam katı madde giderimleri verimleri; SI_{50} , SI_{30} , SI_{20} , SI_{10} ve SI_0 biyoreaktörleri için sırasıyla %86, %85, %83, %82 ve %81 olarak tespit edilmiştir. Uçucu katı madde giderim verimleri ise SI_{50} , SI_{30} , SI_{20} , SI_{10} ve SI_0 biyoreaktörleri için sırasıyla %87, %85, %85, %84 ve %84 olarak belirlenmiştir. En yüksek toplam katı madde ve uçucu katı madde giderimi SI_{50} biyoreaktöründe gerçekleşmiştir. Biyolojik olarak hızlı ayrışabilir yüksek çKOİ içeriği nedeniyle SI_{50} biyoreaktöründe diğer karışımlara göre yüksek biyogaz verim artışı görülmüştür. Bu durum, diğer dört karışımın hız sınırlayıcı basamağın hidroliz olduğu ancak SI_{50} karışımında metanojen aktivitesinin çürütme hızını belirlediği şeklinde açıklanabilir.

Anahtar kelimeler: Atık kâğıt, Biyogaz, İdrar ve dışkıyı ayıran gübrelik, Sığır idrarı, Süt sığırı ahır

ABSTRACT

DETERMINATION OF THE BIOGAS POTENTIAL OF URINE WITH SOLID-LIQUID SEPARATION IN THE FERTILIZER BED

KABAY, Büşra

M.Sc. Thesis, Department of Biosystem Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Ünal ŞİRİN

January 2024, 77 pages

In this study, an alternative manure collection method was developed to separate manure and urine in the manure bed of a dairy cattle barn under the climatic conditions of Van province. The urine obtained with this method, with its high nitrogen content, was added to mixtures with high cellulose content waste paper, which is abundant and easily available in Van and its vicinity, as a carbon source. Five different mixtures were prepared, each with two replicates. As inoculum, equal amounts of manure taken from manures transported to the manure depot by the traditional method were added to each reactor (inoculum-substrate ratio 1:1). Ten 1000-ml bioreactors were used for biogas production. The mixtures added to the bioreactors for biogas production were operated for a total of 66 days. Gas production in the SI₁₀, SI₂₀, and SI₃₀ bioreactors ceased on the 38th day, and gas production in the SI₀ bioreactor ceased on the 40th day. Gas production in the SI₅₀ bioreactor continued throughout the operating period and was stopped on the 66th day due to insufficient economic production of gas.

As a result of the research, SI₅₀ was the most efficient bioreactor with a specific daily biogas yield of 203.38 ml/g TS, and SI₃₀ was the least efficient bioreactor with a specific daily biogas yield of 68.58 ml/g TS. The highest cumulative specific methane yield was obtained from the SI₅₀ bioreactor with a value of 135.85 ml/g TS. The lowest methane yield was observed in the SI₃₀ bioreactor with a value of 33.55 ml/g TS. The removal efficiencies of total solids were determined to be 86%, 85%, 83%, 82%, and 81% for the SI₅₀, SI₃₀, SI₂₀, SI₁₀, and SI₀ bioreactors, respectively. The removal efficiencies of volatile solids were determined to be 87%, 85%, 85%, 84%, and 84% for the SI₅₀, SI₃₀, SI₂₀, SI₁₀, and SI₀ bioreactors, respectively.

The highest total solids and volatile solids removal was achieved in the SI₅₀ bioreactor. Due to the high soluble chemical oxygen demand (CODs) content that can be decomposed rapidly biologically, the SI₅₀ bioreactor showed a higher biogas yield increase compared to other mixtures. This can be explained by the fact that the rate-limiting step in the other four mixtures is hydrolysis, but the rate of digestion is determined by methanogenic activity in the SI₅₀ mixture.

Keywords: Biogas, Cow urine, Dairy cattle, Urine and feces separation manure bed, Waste paper



TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında, her konuda ilgi ve yardımlarını esirgemeyen bilgi birikimiyle yolumu aydınlatan her daim destek olan çok değerli danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Ünal ŞİRİN'e teşekkürlerimi sunarım. Çalışmam esnasında desteklerini hissettiğim ve her daim yolumuzu açan bölüm başkanımız çok değerli Prof. Dr. Şefik TUFENKÇİ hocama, her konuda yardımcı ve destek olan çok değerli bölüm hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Talip ÇAKMAKÇI ve Dr. Öğr. Üyesi Caner YERLİ'ye, ayrıca çalışmamın her aşamasında engin bilgileriyle beni her zaman doğruya yönlendiren, yardımını ve desteğini esirgemeyen çok değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Fatih Şevki ERKUŞ'a teşekkür ederim. Çalışma sürecimin başından sonuna kadar her noktada yanımda olan tecrübeleriyle ve bilgi birikimiyle bana yol gösteren beni cesaretlendiren çok değerli hocam Koray TUNCAY'a çok teşekkür ederim. Tez sürecim boyunca özellikle laboratuvar çalışmalarımı pratik fikirleriyle kolaylaştıran, her konuda yardımcı ve destek olan çok değerli arkadaşım Nurullah YÜKSEK'e çok teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında elinden gelen her türlü yardımı yapan güler yüzü ile motive eden değerli arkadaşım Fatma OKYAY'a, tez dönemlerimizin çakışması sonucu çalışmalarımızı yardımlaşarak yürüttüğümüz değerli Özhan ÖZTÜRK'e ve bana yardımcı dokunan Biyosistem Bölümü son sınıf lisans öğrencilerine çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana her konuda destek olan, her zorluğuma sabreden, maddi ve manevi olarak her daim yanımda hissettiğim bana güç veren biricik aileme çok teşekkür ederim.

2024

Büşra KABAY



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	7
2.1 BİYOGAZ.....	11
2.1.1 Biyogaz Üretim Aşamaları	12
2.1.2 Biyogaz Üretimini Etkileyen Faktörler	15
2.1.3 Biyogaz Üretiminde Uygulanan Ön İşlemler	23
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	25
3.1 Materyal.....	25
3.1.1 Gübre Yatağı Çalışmasının Altyapısı	26
3.1.2 Gübre Yatağının Projelendirilmesi ve Kurulumu.....	27
3.1.3 Atık Kâğıtların Toplanması ve Biyoreaktör İçin Hazırlanması.....	31
3.1.4 DeneySEL Tasarım	32
3.2 Yöntem	34
3.2.1 Analitik Yöntemler	34
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	39
4.1 Biyogaz Üretim Potansiyeli.....	39
4.2 Toplam Katı Madde (TKM) ve Uçucu Katı Madde (UKM) Giderimleri	43
4.3 Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı (çKOİ) Değerleri	46
4.4 pH Değerleri	48
4.5 Karbon/ Azot (C/N) Miktarları.....	50
4.6 Uçucu Yağ Asitleri (UYA) Miktarları	52
4.7 Lignoselülozik İçeriğinin Giderim Değerleri	54

4.8 Alkalinite Değerleri	57
4.9 Amonyum Değerleri.....	58
4.10 T-Fosfat ve Orto-Fosfat Değerleri.....	59
4.11 Nitrit ve Nitrat Değerleri	61
4.12 Toplam Azot Değerleri.....	62
5. SONUÇ.....	66
KAYNAKLAR.....	69
ÖZ GEÇMİŞ.....	77



ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 1.1 Türkiye'nin biyokütle enerji alanındaki potansiyeli	2
Çizelge 2.1 Biyogaz bileşenleri ve oranları.....	12
Çizelge 2.2 Yaygın uçucu organik asitler ve kimyasal formülleri	14
Çizelge 2.3 Bazı organik maddelerin hidrolik bekletme süresi.....	18
Çizelge 2.4 Bazı atıkların C, N, C/N oranı ve nem miktarları	19
Çizelge 2.5 Anaerobik sindirimde toksik olabilecek çeşitli maddeler	21
Çizelge 2.6 Bazı atıkların TKM, UKM ve biyogaz verimleri	22
Çizelge 3.1 Van ili iklim parametreleri	27
Çizelge 3.2 Sığır gübresi, sığır idrarı ve atık kağıdın karakteristik özellikleri.....	32
Çizelge 4.1 Toplam katı madde (TKM) başlangıç ve çıkış değerleri.....	44
Çizelge 4.2 Uçucu katı madde (UKM) başlangıç ve çıkış değerleri	44
Çizelge 4.3 Çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı başlangıç ve çıkış değerleri	47
Çizelge 4.4 pH başlangıç ve çıkış değerleri	50
Çizelge 4.5 Karbon/azot (C/N) başlangıç ve çıkış oranları	51
Çizelge 4.6 Uçucu yağ asitleri çıkış değerleri	54
Çizelge 4.7 Hemiselüloz başlangıç ve çıkış değerleri	55
Çizelge 4.8 Selüloz başlangıç ve çıkış değerleri	56
Çizelge 4.9 Lignin başlangıç ve çıkış değerleri.....	56
Çizelge 4.10 Alkalinite başlangıç ve çıkış değerleri	57
Çizelge 4.11 Amonyum başlangıç ve çıkış değerleri	59
Çizelge 4.12 T-fosfor çıkış değerleri.....	60
Çizelge 4.13 Orto-fosfat çıkış değerleri	60
Çizelge 4.14 Biyoreaktörlerin nitrit çıkış değerleri	62
Çizelge 4.15 Biyoreaktörlerin nitrat çıkış değerleri	62
Çizelge 4.16 Toplam azot başlangıç ve çıkış değerleri	64

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1 Anaerobik fermentasyon aşamaları ve oluşan ürünler	13
Şekil 3.1 Mevcut ahırda araştırmanın materyalini oluşturan gübre yatağı bölümü.....	26
Şekil 3.2 Dışkı ve idrarı gübre yatağında ayıran gübre toplama sistemi planı.....	29
Şekil 3.3 Gübre yatağı platformunun hazırlanma aşamaları	30
Şekil 3.4 Gübre ve idrar numunelerinin toplanması.....	31
Şekil 3.5 Atık kâğıtların ön hazırlığı	32
Şekil 3.6 Biyoreaktörlerin hazırlanma süreci	33
Şekil 3.7 İnkübatör ve biyoreaktör düzeneği.....	34
Şekil 3.8 Numunelerin etüvde kurutulması işlemi	35
Şekil 3.9 ADF, NDF ve ADL analiz süreçleri.....	36
Şekil 3.10 Bir takım analizlerin hazırlık aşamaları	37
Şekil 3.11 Biyogaz ve metan ölçümünün yapıldığı gaz sayacı	37
Şekil 3.12 Üretilen gazın yakılması.....	37
Şekil 4.1 Günlük biyogaz verimi (ml/gün).....	41
Şekil 4.2 Kümülatif günlük biyogaz verimi (ml/gün)	41
Şekil 4.3 Kümülatif spesifik biyogaz verimi verimi (ml/gr UKM).....	42
Şekil 4.4 Günlük spesifik metan verimi (ml/gr UKM).....	42
Şekil 4.5 Kümülatif spesifik metan verimi (ml/gr UKM)	43



SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamalarıyla aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
C	Karbon
C/N	Karbon/azot oranı
CH ₄	Metan
CO ₂	Karbondioksit
GJ	Gigajoule
H ₂ S	Hidrojen sülfür
kcal	Kilokalori
kWh	Kilowatt-saat
L	Litre
m ³	Metreküp
mg/L	Miligram/Litre
N	Azot
TEP	Teorik enerji eşdeğeri
ppm	Milyonda bir kısım



1. GİRİŞ

Enerji, yaşamın vazgeçilmez bir parçasıdır. Dünya enerji ihtiyacının büyük bir kısmını fosil yakıtlardan karşılamaktadır. Günümüzde kullanılan petrol, kömür ve doğalgaz gibi fosil yakıtlar ozon tabakasının incelmesi, asit yağmurları ve küresel ısınma gibi çevresel sorunlara yol açmaktadır. Bu nedenle yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımına olan önem artmıştır (Ay ve Kaya, 2020).

Yenilenebilir enerji kaynakları doğada kendiliğinden bulunan enerji kaynaklarıdır. Fosil yakıtlarla kıyaslandığında çevreye zarar vermezler ve kendilerini sürekli yenileyerek sürdürülebilir bir döngü sağlarlar (Güler, 2020).

Ülkemiz geliştirmekte olan bir ülkedir ve nüfusunun giderek artması nedeniyle enerjiye olan talep her geçen gün artmaktadır. Bu talebi karşılamak için “daha çok yerli, daha çok yenilenebilir” stratejisi ile başta yerli kömür olmak üzere rüzgâr, güneş, hidrolik, jeotermal, biyokütle gibi yerli ve yenilenebilir enerji kaynaklarımızın kullanılması amaçlanmaktadır (Güler, 2020). Bu yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde en ucuz, kolay ve bol miktarda bulunabilen alternatif enerji, biyokütle ve biyoyakıttır (Halder, 2017).

Birleşmiş Milletler tarafından yayınlanan “Dünya Nüfus Beklentisi” adlı raporda dünya nüfusunun 2050 yılında 9.7 milyar olacağı bildirilmiştir. Nüfus artışı, tüketim artışını da beraberinde getirmektedir. Gelişmiş ülkeler son yıllarda enerji kaynağı ihtiyaçlarını karşılamak için organik atıklardan yararlanmaya başlamışlardır. Biyokütle enerjisi bu kapsamda önemli bir rol oynamaktadır (Akhmetov ve Ar, 2023).

Çevre kirliliğine yol açan yüksek miktarda karbon içeren organik atıkların sindirimini sağlayarak biyogaz üretebilme potansiyeli, biyokütle enerjisinin yenilenebilir enerji kaynaklarında yer almasının en önemli nedenlerinden biridir (Akhmetov ve Ar, 2023).

Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı tarafından oluşturulan Türkiye’nin 2023 yılına ilişkin biyokütle enerji alanındaki potansiyeli Tablo 1’de verilmiştir (BEPA, 2023). Tabloda enerji karşılıkları Teorik Enerji Eşdeğeri (Ton Eşdeğer Petrol TEP) olarak verilmiştir. Teorik Enerji Eşdeğeri (TEP); 1 ton ham petrolün yakılmasıyla ortaya çıkan enerji miktarını tanımlayan enerji birimidir. 1 TEP yaklaşık olarak 10 milyon kilokalori (kcal), 42 gigajoule (GJ) ya da 11628 kilowatt-saat (kWh)’dir.

Bu da, 1200 m³ doğalgaz, 3 ton linyit, 1.6 ton taşkömürü veya 1 ton fuel-oil yakıtlarının enerjisine eşdeğerdir (Anonim, 2023).

Çizelge 1.1 Türkiye'nin biyokütle enerji alanındaki potansiyeli (Güler, 2020)

Nüfus	82.003.882
Hayvan sayısı (adet)	422.832.374
Hayvansal atık miktarı (ton/yıl)	193.878.079
Hayvansal atıkların teorik enerji eşdeğeri (TEP/yıl)	4.385.371
Hayvansal atıkların ekonomik enerji eşdeğeri (TEP/yıl)	1.084.506
Bitkisel üretim miktarı (ton/yıl)	171.399.002
Bitkisel atık miktarı (ton/yıl)	62.206.754
Bitkisel atıkların teorik enerji eşdeğeri (TEP/yıl)	25.384.268
Bitkisel atıkların ekonomik enerji eşdeğeri (TEP/yıl)	1.462.159
Belediye atıkları miktarı (ton/yıl)	32.170.975
Belediye atıklarının teorik enerji eşdeğeri (TEP/yıl)	3.373.011
Belediye atıklarının ekonomik enerji eşdeğeri (TEP/yıl)	485.858
Orman varlığı atıkları (ster/yıl)	3.914.904
Orman varlığı atıklarının enerji eşdeğeri (TEP/yıl)	859.899
Biyodizel işleme lisansı sahibi firmalar	8
Biyoetonol işleme lisansı sahibi firmalar	5
Biyokütle kaynaklı elektrik üretim santral sayısı	199
Atıkların toplam enerji eşdeğeri (TEP/yıl)	34.002.549

Tabloda yer alan verilere göre Türkiye'de gübreleri değerlendirilebilen toplam büyükbaş, küçükbaş ve kanatlı hayvan sayısı 422.832.374'dür. Bu hayvanlardan yılda 193.878.039 ton atık elde edilmekte olup bu atıklar ise 4.385.371 TEP/yıl enerji üretebilmektedir. Toplam 34.002.549 teorik enerji eşdeğerine sahip ülkemizde bunun yılda ancak 3.032.523 TEP'i ekonomik değere dönüştürülebilmektedir. Hayvansal atıkların ekonomik değere dönüştürülebilen enerjideki payı 1.084.506 TEP/yıl'dır.

Atık yönetimi, atıkların çevreye olan zararlı etkisini azaltarak atık malzemelerin ekonomik ve ekolojik faydalarını artırması yönüyle gelişen hayvancılık sektöründe önemli bir yere sahiptir. Bu kapsamda anaerobik süreçler, atıkların değerlendirilmesi ve

yenilenebilir enerji üretimi açısından öncelik kazanmaktadır. Çeşitli organik atık maddeler anaerobik koşullar altında işlenerek verimli bir biyogaz enerjisi üretimi gerçekleştirilebilir. Organik atık maddelerin içeriği bulunduğu bölgenin coğrafi koşullarına ve endüstriyel yapısına göre farklılık göstermektedir (Altınbaş ve Çiçek, 2019).

Yenilenebilir enerji kaynağı olan biyogazı üreterek enerji tasarrufu sağlaması, sera gazı emisyonlarını, hava ve su kirliliğini azaltması, atıkların arıtımını yapması, toprak iyileştirici ve gübre olarak kullanılabilmesi anaerobik sindirimin başlıca faydaları olarak sayılabilirler (Alburquerque vd., 2012). Atık sulardan, belediye katı atıklarından ve biyokütlenin gazlaştırılmasından elde edilen biyogaz, enerji üretiminde, ısıtma sistemlerinde ve diğer bir çok alanda kullanıma uygundur (İlbaş vd., 2018).

Biyogaz üretiminde kullanılan en yaygın organik madde hayvan gübresidir. Türkiye bu konuda önemli bir potansiyele sahiptir. Ancak hayvancılık yönetiminde karşılaşılan bir takım sorunlar istenilen verimin alınmasına engel teşkil etmektedir. Bu sorunların başında hayvansal atıkların herhangi bir işlem görmeden arazilerde depolanması ve yağmur suları ile yıkanması sonucu hem yer altı ve yer üstü suların hem de toprakların kirlenmesi gelmektedir. Ayrıca bu atıkların üstü açık şekilde depolanması sonucunda açığa çıkan kötü kokulu gazlar ve patojenik mikroorganizmalar, çevre ve insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir. Türkiye’de hayvancılığın yaygın olarak küçük ölçekli işletmeler şeklinde yapılması da sağlam bir yönetim sisteminin kurulmasına ve biyogazda kullanılacak hayvan gübresi miktarının arttırılmasına engel oluşturmaktadır. Gereksinim duyulan enerji ihtiyacının karşılanmasında, selülozik organik maddelerin anaerobik fermentasyonu (anaerobik çürütme) ile biyokütle kolayca enerjiye dönüştürülebildiği için bu sorunların giderilmesi gerekmektedir (Çalhan, 2017; Ersoy ve Ugurlu, 2020).

Anaerobik çürütme, anaerobik bir ortamda organik maddeden, yapısında %50-70 CH₄, %30-50 CO₂, %0-3 H₂S ile çok az miktarda azot ve hidrojen bulunan biyogazın elde edilmesi işlemidir. Hayvansal atıklar genellikle organik gübre ve biyogaz üretmek amacıyla anaerobik çürütmede kaynak olarak kullanılabilir. Ancak kaynak olarak kullanılacak bazı atıkların bir takım yapısal özelliklerinden dolayı tek bir hammaddenin anaerobik sindirimi olumsuz sonuçlar ortaya çıkarabilmektedir. Hayvan gübresi yüksek azot (N) içeriğine ve düşük organik yüke sahip olması nedeniyle

metanojenlerin inhibisyonuna neden olarak anaerobik arıtım sürecinin kararlılığı için gerekli olan 20-30/1, 25-30/1 ya da 30-35/1 ideal Karbon/Azot (C/N) oranını doğrudan etkileyebilmektedir. Bitkisel atıklar ise mevsimsel olup azot içeriklerinin düşük olması nedeniyle bu tür sorunların çözümü olarak birlikte sindirim işlemine tabi tutulabilirler (Çalhan, 2017; Aksay vd., 2018; Ceyhan 2022). Birlikte sindirim; besin dengesinin artırılmasına, bir çok farklı organik atığın hayvan gübresi veya atık su çamuru ile karıştırılarak homojenleştirilmesine, yapısal özelliklerin optimize edilmesine, biyogaz üretiminin artmasına ve ek gübre teminine olanak sağlamaktadır (Aksay vd., 2018).

Hayvan gübreleri içeriğindeki katı oranlarına göre katı form, yarı-katı ya da yarı-sıvı form ve sıvı form şeklinde sınıflandırılırlar. Katı oranı %15 ve daha fazla ise katı form, %5 ile %14 arasında ise yarı-katı ya da yarı-sıvı form, %4 ve daha düşük ise sıvı form gübre olarak adlandırılırlar. Entansif hayvancılık işletmelerinde gübreler gübre depolarında biriktirilirler. Ahır tabanında düzenlenen gübre kanallarına düşen idrar ve dışkı gübre sıyrıcılar ile gübre deposuna taşınarak seperatörle katı ve sıvı ayrıştırma işlemine tabi tutulup enerji üretiminde ya da organik gübre olarak doğrudan bitkisel üretimde kullanılırlar (Olgun, 2016).

Ahır tabanında düzenlenen gübre kanalının genişliği, derinliği ve uzunluğu ahır büyüklüğüne ve hayvan sayısına bağlı olarak belirlenmektedir. Gübre kanalı boyutlarına uygun seçilmiş gübre sıyrıcılar, hayvan varlığına bağlı olarak hayvanların gübreliğe bıraktığı dışkı ve idrarın birikmesi sonucu belli periyotlarda çalıştırılarak gübre kanalında birbirlerine karışmış olan dışkı ve idrar karışımını gübre deposuna taşımaktadırlar. Gübre deposunda seperatörler aracılığıyla katı ve sıvı ayrımı gerçekleştirilen gübreler daha sonra farklı amaçlarla değerlendirilmektedirler. Geleneksel olan bu gübre toplama yönteminde dışkı ve idrar, gübre kanalında gübre sıyrıcıların çalışma periyotlarına kadar birikmesi ve gübre sıyrıcılarla gübre deposuna taşınması süreçlerinde birbirlerine karışarak etkileşimleri sonucu bünyelerindeki azot ve karbon içeriklerinin farklı oranlarda olması nedeniyle enerji üretiminde kullanıldıklarında biyogazın ideal C/N oranını önemli ölçüde etkileyebilmektedir (Ekmekyapar, 2001; Okuroğlu ve Yağanoğlu, 2015).

Süt sığırı idrarının yüksek miktardaki azot içeriği, fermantasyon için gerekli olan optimum C/N oranının sağlanmasına engel oluşturmaktadır. Bu sorunun çözümü için anaerobik sindirimden önce hayvan gübresinin karbon oranının arttırılması

gerekmektedir. Bitkisel atıklarda ve birçok organik atıkta bulunan lignoselülozik malzemeler, yüksek oranda karbon içermektedirler ve bu nedenle anaerobik sindirimde tek substrat olarak genellikle kullanılamazlar. Dolayısıyla hayvan gübresi ile beraber kullanılması bu eksikliği gidermektedir. Ayrıca lignoselülozik malzemelerin anaerobik sindirimi yavaş bozunmalarından dolayı sınırlı olmaktadır ve buna bağlı olarak da düşük metan verimi elde edilmektedir. Çeşitli ön işlemlerin uygulanmasıyla bu verim artırılabilir da sürecin ekonomik fizibilitesi bozulabilmektedir. Hayvan gübresi ile lignoselülozik malzemelerin kofermantasyonu anaerobik sindirimde C/N oranının dengelenmesini sağlayan iyi bir çözümdür. İşlem sonucunda organik atıklar biyogaza dönüşürken gübre olarak kullanılabilecek zengin içerikli bir kalıntı oluşturmaktadır. Ayrıca lignoselülozik malzemeler ile hayvan gübresinin anaerobik birlikte sindirimiyle tamponlama kapasitesi artmakta, potansiyel toksik bileşikler seyreltilmekte, bakteri çeşitliliği ve amonyak inhibisyonu riski azalmaktadır (Neshat vd., 2017; Canan, 2021).

Lignoselülozik maddeler yapısal olarak selüloz, lignin ve hemiselüloz ile birlikte birbirlerine bağlı olarak bulunmaktadır (Karataş, 2020). Selüloz doğada en fazla bulunan organik bir maddedir. Pamuk %98, keten %80 ve odun %40-50 oranında selüloz içermektedir (Yılmaz, 2007). Selüloz birçok alanda kullanılmasına karşın en çok yapısında %44 karbon, %6.2 hidrojen ve %49 oksijen içeriğinin görüldüğü kâğıt sanayinde kullanılmaktadır (Anonim, 2019). Atık kâğıt iyi bir selüloz kaynağıdır. Yapısında selülozik bileşiklerin yanı sıra eser miktarda yapıştırıcı, matbaa mürekkebi, dolgu ve yükleme malzemesi de bulunmaktadır. Atık kâğıtların yapısında bulunan lignoselülozik malzemeler karbon kaynağı olarak zengin bir içeriğe sahiptir ve bu özellik biyogaz üretiminde oldukça önemlidir. Ancak azot miktarı açısından uygun değere sahip değildir. Bu nedenle azot miktarı yönünden zengin olan ve değerlendirilmeden doğrudan toprağa uygulanan inek idrarının atık kâğıtlar ile anaerobik birlikte sindirimi yapılabilir (Das, 2017).

Bu çalışmada; Van ili iklimi koşullarında süt sığırları ahırının gübre yatağında dışkı ve idrarı birbirinden ayıran alternatif bir gübre toplama yöntemi ile elde edilen azot içeriği yüksek idrara, karbon kaynağı olarak Van ve çevresinde bol miktarda bulunan ve kolayca elde edilen selüloz içeriği yüksek atık kâğıtların katılması ile birlikte sindirilmesi sonucu elde edilen biyogazın potansiyeli araştırılmıştır.

Bu amaçla; Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Hayvancılık Uygulama ve Araştırma Merkezi (YYÜ HUYAM) bünyesinde bulunan 937.594 m²'lik taban alanına sahip 48 başlık süt sığırı işletmesinin tabanında inşa edilen 141 m²'lik gübre kanalının 16 m²'lik zeminine 15 Nisan - 15 Haziran 2023 tarihleri arasında dışkı ve idrarın ayrı ayrı yerlerde toplanmasına olanak sağlayan alternatif gübre toplama yöntemi uygulanmıştır. Süt sığırı ahırının gübre kanalında alternatif gübre toplama yönteminin uygulandığı zeminden alınan idrara, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi akademik ve idari ofislerinden sağlanan atık kâğıtların öğütülüp katılması sonucu oluşan karışımdan 07 Temmuz - 11 Eylül 2023 tarihleri arasında laboratuvar koşullarında biyogaz üretimi gerçekleştirilerek araştırma yürütülmüştür.

Beş bölümden oluşan bu çalışmada her bölüm aşağıdaki başlıklar altında incelenmiştir.

İlk olarak giriş bölümünde yenilenebilir enerji kaynakları konusu irdelenmiş olup, araştırmanın amacı ve hedefi üzerinde durularak önemi ve gerekçesi açıklanmıştır.

Çalışmanın yürütülmesinde önceki çalışmalardan yararlanabilmek için daha önce bu konu ile ilgili yapılan araştırmaların özet olarak verildiği literatür araştırmaları ikinci bölümde verilmiştir.

Üçüncü bölümde yeni bir sistem olan ve dışkı ve idrarın gübre yatağında ayrı ayrı toplanmasına olanak sağlayan alternatif gübre toplama sisteminin düzenlenmesi, numunelerin elde edilmesi ve analizler için çalışmada takip edilecek yöntemler belirtilmiştir.

Ahırda uygulanan yeni gübre toplama sisteminden alınan idrar örneklerine belirli oranlarda öğütülmüş atık kâğıt karıştırılarak elde edilen numunelerin biyometan potansiyellerine ilişkin analizlerin karşılaştırılmaları dördüncü bölümde tartışılmıştır.

Beşinci ve son bölümde, gübre yatağında katı sıvı ayrımı uygulanmış idrarın biyogaz üretiminde kullanılmasında alternatif gübre toplama sisteminin uygulanabilirliğine yönelik öneriler sunulmuştur.

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Organik atıklardan üretilen biyogazın en önemli parametrelerinden biri karbon/azot (C/N) oranıdır. Biyogaz üretiminde ideal C/N oranının 20/1 ila 30/1 arasında olması önerilmektedir (Estevez vd., 2012). Bu nedenle azot oranı yüksek olan hayvan gübrelerinden elde edilen biyogaz potansiyelinin artırılması için C/N oranının optimum düzeyde olması gerekmektedir. Optimum C/N oranının sağlanması için hayvan gübrelerine, biyogaz üretim aşamalarında selüloz içeriği yüksek organik malzemeler karıştırılabilmektedir. Bu kapsamda doğada bol miktarda bulunan ve otsu ve odunsu bitkilerden elde edilen kâğıtlardan yararlanılabilmektedir (Çelen, 2018; Canan, 2021).

Kâğıt üretimi otsu ve odunsu bitkiler kullanılarak yapılmaktadır. Ana maddesi selülozdur ve selülozu elde etmek için odun, kabuk, kenevir, bambu, şeker kamışı, tahıl samanı, pirinç sapı ve pamuk gibi bitkilerden faydalanılır. Özellikle pamuk en fazla selüloz içeren kâğıt ham maddesidir (Anonim, 2020).

Atık kâğıt en büyük katı atık malzemelerinden biri olup, bir kısmı kâğıt fabrikaları tarafından geri dönüştürülerek yeni kâğıt ürünleri elde edilmektedir. Atık kâğıtların uygun şartlarda geri dönüşümü, atıkların çöplüklere akışını azaltarak çevresel yükü azaltmaktadır. Atık kâğıtların geri dönüşüm işlemi sırasında atık kâğıt yeniden hamurlaştırılır. Bu işlem kâğıdın lifli yapısının mukavemetini bozar ve işlenmemiş kâğıda oranla kalitesi düşer (Das, 2017).

Lif kalitesinin azalması, mukavemetin zayıf olması ve beyazlığın azalması nedeniyle atık kâğıdın yüksek kaliteli kâğıt üretimi için geri dönüştürülmesi zordur. Ayrıca kâğıt atıklarının çamur, tutkal, gıda, mürekkep ve diğer atıklarla karıştırılması durumunda kâğıt liflerinin yeni kâğıda dönüştürülmesi zor olmaktadır (Li vd., 2020). Bu nedenle geri dönüştürülemeyen atık kâğıtlar depolama, kompostlama, yakma vb. şekilde arıtılabilir. Depolama, düşük maliyetli ve kolay işletme avantajına sahiptir. Ancak bu yöntem toprak ve su kirliliğine yol açmaktadır ve geniş bir arazi alanı istemektedir. Bu sebeple depolama yöntemi tercih edilmemektedir (Villanueva ve Wenzel, 2007). Kompostlama işleminde hammadde olarak kâğıdın kullanılması ekonomik olarak sağladığı faydaları düşüktür (Kalamdhad ve Kazmi, 2009). Yakma işlemi ise hem ekonomik olarak yüksek maliyet gerektirmektedir hem de yakma

işleminden kaynaklı emisyonların özellikle dioksinler ve furan gibi kanserojen maddelerin çevreye ve canlılara verebileceği zararlardan ötürü tercih edilmemektedir. Anaerobik sindirim tesisleri sürekli ve istikrarlı bir hammadde tedariğine ihtiyaç duymaktadır. Atık kâğıtların mevsimsel değişikliklerden etkilenmemesi ve yıl boyunca rahatlıkla bulunabilmesi anaerobik sindirim için uygun bir hammadde özelliği taşımaktadır. Ayrıca atık kâğıtlar içerdiği yüksek selüloz miktarından dolayı metan üretimi için potansiyel bir hammaddedir (Li vd., 2020).

Farklı hammaddelerin anaerobik birlikte sindirimi, tek bir hammaddenin anaerobik sindirimine göre biyogaz verimini daha fazla artırmaktadır. Anaerobik birlikte sindirim, farklı atık kombinasyonlarının oluşturulabilmesinden ve biyogaz verimliliğine sağladığı artıştan dolayı daha ekonomik ve umut verici olarak görülmektedir. Kofermantasyon işlemi C/N oranı, pH, inhibitör bileşiklerin ve organik maddelerin dengesini sağlaması açısından önemlidir (Altınbaş ve Çiçek, 2019).

Tayyab ve ark. (2019) havuç bitkisi ve yemek atıklarının birlikte sindirimiyle biyogaz üretmiştir. Elde ettikleri sonuçlar, bu birlikte sindirimden maksimum metan verimi elde edilebileceğini göstermişlerdir.

Kainthola vd. (2019), biyogaz üretimi için pirinç samanı ve su bitkisinin (*Hydrilla verticillata*) birlikte sindirimini incelemiş ve sonuç olarak metan üretiminin arttığını bildirmişlerdir.

White (2011), yüksek lipit içeriği ve buna karşılık gelen metan verimi sebebiyle hindistan cevizi koprasını inek idrarıyla birlikte sindirerek biyogaz üretimi gerçekleştirmişlerdir. İdrar, protein, yağ, azot, fosfor, potasyum, sodyum, kalsiyum, magnezyum, çinko ve demir gibi besinlerle beraber maya, aktinomisetler, *Corynebacterium*, *Lactobacilli* ve metanojenler gibi aerobik, fakültatif ve katı anaerobik mikroorganizmalar içermektedir. Bu nedenle çalışmada inek idrarı, kullanılmış hindistan cevizi koprasının parçalanabilirliğini arttırması için bir yardımcı substrat ve ıslatma/tamponlama maddesi olarak ele alınabileceğini bildirmiştir.

Eduok vd. (2018), lignoselülozik büyükütleden biyogaz verimini arttırabilmek için tamponlama maddesi olarak insan idrarını kullanmışlardır.

Patinvoh vd. (2016), narenciye atığı, tavuk tüyü, buğday samanı ve buğday samanı ile yataklanmış gübreyi birlikte sindirerek biyogaz üretmişlerdir.

Li vd. (2018), gıda atığı, tavuk gübresi ve çimeni kullanarak birlikte sindirim ile biyogaz üretimi yaptı ve sonuç olarak biyogaz veriminde %83.25 oranında artış olduğunu bildirmişlerdir.

Alrawi vd. (2011), hurma yağı değirmeni atık suyu ile rumen sıvısının birlikte sindirimi sonucu metan veriminde artış olduğunu bildirmişlerdir.

Nnaji vd. (2021), yapmış oldukları bir çalışmada hindistan cevizi koprası ile inek idrarını farklı oranlarda karıştırarak biyogaz verimi potansiyelini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda 42 günlük hidrolik tutma süresinde inek idrarı ile hindistan cevizi koprasının birlikte sindirimi, anaerobik çürütme performansını önemli ölçüde iyileştirmiş ve biyogaz veriminde 3 kat, biyometan veriminde ise 5 kat artış sağladığını belirtmişlerdir.

Li vd. (2020), yapmış oldukları çalışmada oluklu mukavva, ofis kâğıdı, temizlik kâğıdı ve dergi kâğıdı olmak üzere dört tür tipik kâğıdı biyometan üretmek için hammadde olarak kullanmışlardır. Temizlik kâğıdı yüksek selüloz içeriğine sahip olup en yüksek biyometan potansiyeli gösterirken en düşük biyometan potansiyeli yüksek lignin içeriğinden dolayı oluklu mukavva tarafından elde edildiğini bildirmişlerdir.

Momoh ve Nwaogazie (2011), yaptıkları bir çalışmada atık kâğıt, sabit miktarda inek gübresi ve su sümbülü ile beş ayrı çürütücüde sindirilmesi sonucu elde edilen biyogaz verimini oda sıcaklığında incelemişlerdir. Atık kâğıdın çürütücülerdeki biyogaz verimini iyileştirdiği gözlemlenmiştir. Ancak, atık kâğıt miktarı arttıkça biyogaz veriminde düşüş yaşandığını belirtmişlerdir. Çalışmada beş kesikli reaktörü çürütücü olarak kullanmışlardır. Her bir çürütücüdeki inek gübresi ve su sümbülü miktarını sabit tutarak atık kâğıt miktarını arttırmışlardır. A reaktörüne sadece 5 gr inek gübresi ve 5 gr su sümbülü eklemişlerdir. B reaktörüne 4 gr atık kâğıt, 5 gr inek gübresi, 5 gr su sümbülü, C reaktörüne 8 gr atık kâğıt, 5 gr inek gübresi, 5 gr su sümbülü, D reaktörüne 12 gr atık kâğıt, 5 gr inek gübresi, 5 gr su sümbülü ve E reaktörüne ise 20 gr atık kâğıt, 5 gr inek gübresi, 5 gr su sümbülü bırakmışlardır. Deney sonucunda içerisinde atık kâğıt bulunmayan A reaktöründen en düşük, B reaktöründe ise en yüksek biyogaz verimi elde edildiğini bildirmişlerdir. İnek gübresinin ve su sümbülünün, biyolojik bozunmaya kolayca duyarlı olmayan selüloz ve hemiselüloz içerdiğini, ancak bu biyokütleyle kâğıt eklenmesinin biyogaz veriminde iyileşmeye yol açtığını bildirmişlerdir.

Ofoefule vd. (2010), yaptıkları bir çalışmada atık kâğıt ile inek gübresinin biyogaz üretim potansiyelini araştırmışlardır. Bir reaktöre sadece atık kâğıt diğerine ise 1:1 oranında inek gübresi ile atık kâğıt bırakmışlardır. İki varyantı 3:1 su/atık oranında 50 L hacimli metal prototip sindiricilere yüklemişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre 6. günde gaz yanıcılığının başladığını ve devam ettiğini bildirmişlerdir. Sadece kâğıttan elde edilen biyogaz veriminin karıştırılan reaktördeki biyogaz veriminden daha düşük miktarda olduğunu belirtmişlerdir. Çalışma sonucunda, çevrede bolca bulunan atık kâğıtların biyogaz üretiminde iyi bir hammadde olacağını bildirmişlerdir.

Thakur ve Barhibhe (2020), biyogaz verimini artırmak amacıyla belediye katı atıkları, inek gübresi ve inek idrarını kullanarak üç adet deneme düzeneği hazırlamışlardır. Karışımlara eşit miktarda su eklemişlerdir. Birinci denemede su + belediye katı atığı, ikinci denemede 3:1 oranında karıştırılmış inek gübresi + belediye katı atığı + su, üçüncü denemede 55:30:10 oranında karıştırılmış belediye katı atığı + inek gübresi + inek idrarı + su olacak şekilde hazırlamışlardır. Sıcaklığı 35°C civarında ayarlamışlardır. Çalışmanın sonucunda metan verimi ve kalitesi olarak en iyi sonucun üçüncü denemeden elde edildiğini bildirmişlerdir. İdrar ve gübrenin birlikte sindiriminin metanojenik bakterilerin üremesini sağladığını ve buna bağlı olarak üretilen biyogazdaki metan miktarını %68 olarak ölçüldüğünü belirtmişlerdir.

Mishra vd. (2022), yaptıkları çalışmada substrat olarak muz yaprakları ve inokulum olarak kanalizasyon suyu ile farklı oranlarda (%0, %5, %10 ve %15) inek idrarını karıştırarak biyogaz verimine bakmışlardır. Deney sonucunda inokulumu kanalizasyon suyu + %5 inek idrarı olan karışımın, inokulumu yalnızca kanalizasyon suyu olan karışıma göre metan verimini %63.46' dan %67.78' e çıkardığını bildirmişlerdir. Sonuç olarak muz yapraklarından metan üretiminde elde edilecek en iyi oranın kanalizasyon suyu ile %5 oranında inek idrarı karışımı ile olacağını belirtmişlerdir.

Özetle inek idrarının birlikte sindirimde, eksik besinleri sağlamak, inhibitör maddeleri seyreltmek ve ko-substratlar arasındaki mikrobiyal sinerjizmi sağlamak amacıyla kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Biyogaz verimliliği yönünden ıslak (sıvı hal) anaerobik sindirimin kuru (katı hal) anaerobik sindirime kıyasla daha fazla biyogaz ürettiği görülmüştür. Bu nedenle, eksik besinleri sağlamak ve parçalanması zor

olan lifli organik maddeler için tamponlama maddesi olarak inek idrarının kullanılabileceği bildirilmiştir (Nnaji vd., 2021).

2.1 Biyogaz

Biyogaz, bitki ve hayvan atıkları gibi organik atıkların oksijensiz ortamlarda fermentasyonu sonucu oluşan enerji kaynağıdır. Bileşiminde ortalama olarak; %65 metan gazı (CH_4), %35 karbondioksit gazı (CO_2), %0.1-1 azot gazı (N_2), %0.01-0.2 oksijen gazı (O_2) ve 10-4000 ppm hidrojen sülfür gazından (H_2S) oluşmaktadır (Kurt, 2021).

Biyogazın net kalorifik değeri 20 MJ/m^3 , yanması için gerekli hava $5.7 \text{ m}^3/\text{m}^3$, ateşleme sıcaklığı 700°C ve yoğunluğu 0.94 kg/m^3 tür (Yılmaz, 2019).

1 m^3 biyogaz ile 2 BG motor 1 saat boyunca çalışabilir, 60 W eşdeğerindeki fitilli bir lamba 7 saat çalışabilir, 4 kişilik bir aile üç öğün yemeğini pişirebilir, 300 litrelik bir buzdolabı 3 saat çalışabilir ve 1.25 kWh elektrik enerjisi üretilebilir (Gülen ve Çeşmeli, 2012).

Biyogaz, renksiz, kokusuz ve yanıcı bir gazdır. Biyogaz üretimi için kullanılabilecek kaynaklar üç ana grupta toplanabilir (Gülen ve Çeşmeli, 2012):

Bitkisel atıklar: Tarım ve ormancılık faaliyetleri sonucunda ortaya çıkan atıklar, biyogaz üretimi için önemli bir kaynaktır. Bu atıklar arasında sap, saman, anız, mısır artıkları, şeker pancarı yaprakları ve çimen artıkları sayılabilir.

Hayvansal atıklar: Hayvancılık faaliyetleri sonucunda ortaya çıkan atıklar, biyogaz üretimi için bir diğer önemli kaynaktır. Bu atıklar arasında sığır, at, koyun, tavuk gibi hayvanların dışkı ve idrarları, mezbahane atıkları ve hayvansal ürünlerin işlenmesi sırasında ortaya çıkan atıklar sayılabilir.

Kentsel ve endüstriyel atıklar: Şehirlerin ve endüstriyel tesislerin faaliyetleri sonucunda ortaya çıkan atıklar, biyogaz üretimi için potansiyel bir kaynaktır. Bu atıklar arasında kanalizasyon ve dip çamurları, kâğıt sanayi ve gıda sanayi atıkları, çözünmüş organik madde derişimi yüksek endüstriyel ve evsel atık sular, zirai atıklar, orman endüstrisinden elde edilen atıklar, deri ve tekstil endüstrisinden elde edilen atıklar sayılabilir.

Biyogaz, elektrik ve ısı üretiminde kullanılabilen, çevre dostu bir enerji kaynağıdır. Biyogaz üretiminin yaygınlaştırılması, enerji ihtiyacının karşılanması ve çevre kirliliğinin azaltılması açısından önemlidir.

Çizelge 2.1 Biyogaz bileşenleri ve oranları (Canan, 2021)

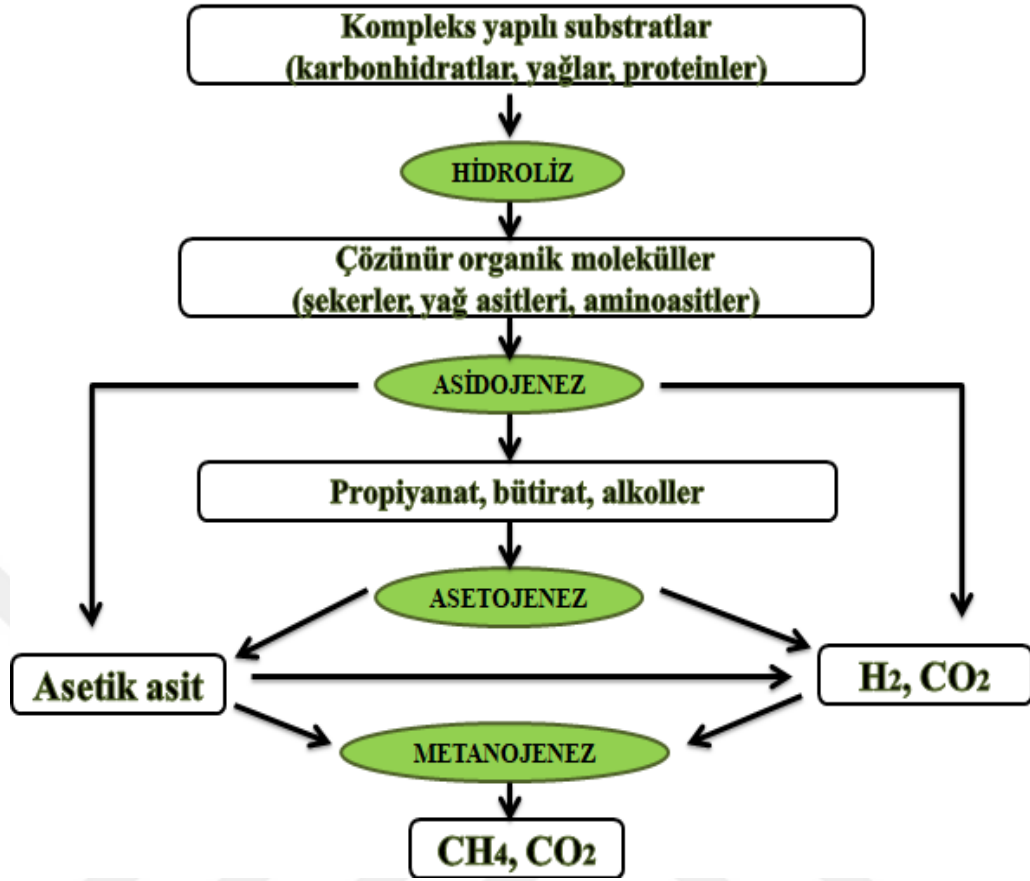
Bileşen	Oran
Metan (CH ₄)	% 45-65
Karbondioksit (CO ₂)	% 30-40
Hidrojen sülfür (H ₂ S)	% 0.3-3
Azot (N ₂)	% 0-5
Hidrojen (H ₂)	% 0-1
Oksijen (O ₂)	% 0-2

Tarımsal biyogaz tesisleri kapasitelerine göre aile tipi biyogaz tesisleri 6-12 m³, çiftlik tipi biyogaz tesisleri 50-150 m³, köy tipi biyogaz tesisleri 100-200 m³ ve sanayi tipi biyogaz tesisleri 1000-10000 m³ olacak şekilde dört sınıfa ayrılmaktadır (Kurt, 2021).

Bir bölgenin hayvansal atıklardan üretilecek biyogaz potansiyelinin hesaplanabilmesi için yıllık ortalama gübre miktarı; büyükbaş hayvandan 3.6 ton /yıl, küçükbaş hayvandan 0.7 ton/yıl ve kanatlı hayvandan 0.022 ton/yıl olarak kabul edilmektedir. Gübre miktarlarına karşılık gelen biyogaz potansiyelleri ise; 1 ton büyükbaş hayvan gübresinden 33 m³ biyogaz, 1 ton küçükbaş hayvan gübresinden 58 m³ ve 1 ton kanatlı hayvan gübresinden 78 m³ biyogaz elde edilmektedir. 1 m³ biyogaz yaklaşık olarak 4.70 kWh elektrik üretmektedir. Bu kapsamda hayvansal atıklardan yaklaşık 450 milyon kWh elektrik elde edilebilir (Dursun vd., 2015).

2.1.1 Biyogaz Üretim Aşamaları

Biyogaz üretim süreci, her bir aşaması farklı mikroorganizmalar topluluğu tarafından aynı anda gerçekleştirilen hidroliz, asidojeniz, asetojeniz ve metanojeniz olmak üzere dört evreden oluşmaktadır (Canan, 2021).



Şekil 2.1 Anaerobik fermantasyonun aşamaları ve oluşan ürünler (Canan, 2021)

Hidroliz

Karbonhidratlar, yağlar ve proteinler gibi makromoleküler bileşikler suda çözünemezler ve hücre zarından geçemezler. Bu makromoleküler bileşikler hidroliz aşamasında hidrolitik bakteriler tarafından üretilen enzimlerin (proteaz, selüloz, hemiselüloz, amilaz ve lipaz gibi) etkisiyle şeker, yağ asidi ve aminoasit gibi suda çözünebilen bileşiklere dönüşür. Her maddenin hidroliz süresi farklıdır. Karbonhidratların hidrolizi birkaç dakika sürebilirken proteinlerin ve yağların hidrolizi birkaç gün devam edebilmektedir (Canan, 2021).

Hidroliz aşamasında hidrolitik bakteriler, fakültatif anaeroblar ve anaerob bakteriler görev almaktadır (Çalhan, 2017).

Asidojenez

Asidojenenez aşaması anaerobik sindirim sürecinin en hızlı gerçekleştiği aşamadır ve bu aşamada asidojenik bakteriler tarafından hidroliz aşamasında elde edilen kısa zincirli şekerler, aminoasitler ve yağ asitleri fermentatif bakteriler aracılığıyla laktik asit, H₂, CO₂, amonyak, propiyonik asit ve asetik asite dönüşmektedir (İlçin, 2022).

Asitojenenez aşamasında organik maddelerden organik asitlere dönüşüm olduğu için ortamın pH miktarı düşmektedir. Asidik ortam asidojenenez ve asetojenenez bakterileri için uygun bir ortamdır. Bu aşamada üretilen asitler metan üretimi için uygun büyüklükte değildir (İlçin, 2022).

Çizelge 2.2 Yaygın uçucu organik asitler ve kimyasal formülleri (Canan, 2021)

Asit	Kimyasal formül
Asetik asit	CH ₃ COOH
Propiyonik asit	CH ₃ CH ₂ COOH
Bütirik asit	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH
Valerik asit	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH
Kaproik asit	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH

Asetojenez

Asetojenez aşamasında, asidojenenez aşamasında üretilen uçucu yağ asitleri, alkoller ve bazı aminoasitler asetojenik bakteriler aracılığıyla asetat, H₂ ve CO₂ gibi metanojenenezde kullanılacak substratlara dönüştürülür (Akhmetov, 2023). Asidojenenez aşamasında üretilen hidrojenin basıncı artarsa asetojenik bakteriler bu durumdan olumsuz etkilenirler. Bu nedenle hidrojen kısmi basınç düşük seviyede olmalıdır (İlçin, 2022).

Metanojenenez

Metanojenenez aşamasında asetojenenez aşamasında oluşan asetik asit, H₂ ve CO₂ ara ürünleri kullanılarak CH₄ ve CO₂ üretilir. Bu aşamada *Methanotrix*, *Methanosarcina*, *Methanospirillum* ve *Methanosaeta* gibi genel olarak Asetoklastik

olarak adlandırılan metanojenler (arkeler) ara ürünleri metana dönüştürmektedirler. Asetoklastik metanojenler tek hücreli ve prokaryot canlılar sınıfındadırlar. Metan üretiminin yaklaşık olarak %70' ni oluşturmada görevlidirler. Bir diğer metanojen grubu ise hidrojenotropik metanojenlerdir. Bu gruptaki metanojenlerin görevi H_2 ve CO_2 ' i kullanarak metan oluşturmaktır. Ayrıca metan oluşumunun yaklaşık olarak %30' unu üretmektedirler (Ceyhan, 2022).

Organik atıklardan bu şekilde üretilen biyogazdan elde edilecek olan metan miktarı atıkların türüne ve bazı kimyasal özelliklerine göre değişiklik göstermektedir. Bunlar organik atığın yapısındaki karbon/azot oranı, içerdiği selüloz miktarı ve biyokimyasal olarak parçalanmasıdır (Güler, 2020).

Biyogazdan enerji üretiminin yaygın olmamasının sebepleri olarak biyogaz üretim kararlılığının düşük olması, beslenen substratın biyolojik olarak parçalanabilirliğinin az olması ve biyogaz üretim süresinin kısmen uzun sürmesi gibi etkenler sayılabilir. Bu nedenle biyogaz üretim veriminin ve metan oranının artması için bir takım ön işlemler uygulanmaktadır. Ayrıca mikroorganizmaların çalışma performansını artıracak organik ve inorganik katkı maddeleri de biyogaz sistemine ilave edilir (Canan, 2021).

Doğaya bakıldığında anaerobik şartlarda organik atıklardan metan gazı üreten mikroorganizmalar genellikle bataklıklarda, göl diplerinde, bağırsaklarda (özellikle de geniş getiren hayvanların bağırsaklarında) farklı oranlarda bulunmaktadır. Bu nedenle biyogaz üretimi esnasında fermenterin içerisine baraj diplerinden getirilen çamurlu bileşikler eklenerek dönüşüm hızlandırılır (İlkılıç ve Deviren, 2011).

2.1.2 Biyogaz Üretimini Etkileyen Faktörler

Biyogaz üretiminden en verimli şekilde faydalanabilmek için ortam koşullarının uygun olması oldukça önemlidir (Güler, 2020). Bunlar kullanılacak organik atığın biyogaz potansiyeli ve yapısal özellikleri, anaerobik çürütmenin yapılacağı sistemin tasarımı, bakteri cinsi ve konsantrasyonu, pH değeri, sıcaklık, organik yükleme hızı, hidrolik bekletme süresi, karbonun azota oranı, uçucu yağ asitlerinin varlığı, karıştırma vb. faktörlerdir (İlkılıç ve Deviren, 2011).

Sıcaklık

Sıcaklık, anaerobik sindirim sürecindeki dikkat edilmesi gereken en önemli parametrelerden biridir. Bu süreçte uygulanabilecek sıcaklık koşulları üç farklı gruba ayrılmıştır. Bunlar psikofilik, mezofilik ve termofilik koşullar olarak adlandırılmaktadır. Psikofilik koşulların sıcaklık aralığı 15-25°C, mezofilik koşulların sıcaklık aralığı 25-45°C ve termofilik koşulların sıcaklık aralığı ise 45-75°C arasındadır. Mikroorganizmalar en iyi mezofilik ve termofilik koşullar altında çalışmaktadırlar. Termofilik koşullar altında organik maddenin çözünürlüğü artar, kimyasal ve biyokimyasal reaksiyonlar artar, gazlar sıvı içerisinde daha az çözünür, sıvı maddelerin viskozitesi azalır, patojen maddeler azalır ve koku oluşumunda azalma olur. Sıcaklığın artmasıyla mikroorganizmaların metabolik faaliyetleri artar ve sindirim hızlanmış olur. Ancak termofilik koşullar altında asit oluşumu hızlandığı için bir süre sonra metanojenler çalışamaz ve biyogaz üretimi oldukça düşer. Ayrıca termofilik koşulların sağlanması ekonomik açıdan zorlayıcı olabilir. Mezofilik koşullar ise metanojenler için uygun sıcaklık aralığına sahiptir. Metanojenlerin verimli çalışması biyogaz verimini de doğrudan artırmaktadır (Canan, 2021; İlçin, 2022; Akhmetov, 2023)

Biyoreaktör sıcaklığının sabit tutulması önemlidir. Sıcaklıkta meydana gelen ani değişimler mikroorganizmaların faaliyetlerini olumsuz yönde etkilemektedir. Biyogaz tesislerinin kurulumu esnasında biyoreaktörleri yerden yaklaşık bir metre derinlikte kurmak, mevsimsel ve günlük sıcaklık geçişlerine karşı sistemi korumaktadır. Ayrıca biyoreaktöre ısı yalıtımı uygulanması da reaktör içindeki ısının korunmasına yardımcı olmaktadır (Öztürk, 2005).

pH

Biyogaz üretim sürecinde pH değerinin önemi büyüktür. Fermantasyon işlemi için uygun pH aralığı 5-8 arasındadır. Hidroliz aşamasındaki bakteriler ve asit üreten bakteriler için pH aralığının 5.2-6.3 arasında olması uygunken asetik asit üreten bakteriler ve metanojenik arkeler için uygun pH aralığı 6.5-8 arasında olmalıdır. Biyogaz üretim süreci incelendiğinde asit üreten bakterilerin metan üreten bakterilerden daha hızlı çoğaldığı gözlenir. Bunun sonucunda ortamda asit üretimi artar ve metan

üreten bakterilerin aktivitesini düşürebilir. Bu nedenle sistemin pH değeri devamlı kontrol edilmelidir. Genellikle normal bir üretim sürecinde pH değeri 7 civarındadır. Isı artışı ve besleme miktarında değişme olmasından kaynaklı bu değer değişir. Asit üretimi arttıkça pH düşer ve böylece metan üretimi de azalarak durur. Böylece üretilen biyogazda karbondioksit miktarı artmış olur. Karbondioksit miktarının arttığı gazın yakılması sonucu çıkan sarımsaklı renkten anlaşılabilir. Sonuç olarak sistemdeki dengeyi sağlamak için metan üreten bakterilere ortamdaki asidi tüketebilmeleri için izin verilmeli ve besleme miktarı azaltılmalı ya da durdurulmalıdır. pH değeri de hala düşüşte ise ortama nötralizasyon için alkali maddeler eklenmelidir (Çelikkaya, 2016; Akbay, 2022).

Hidrolik Bekletme Süresi (HBS)

Gübre içerisinde bulunan organik maddelerin bakteriler tarafından çürütülmesiyle biyogaz üretilir ve bu süreç için gerekli olan süreye hidrolik bekletme süresi denir. Biyogaz üretim tesisleri için genellikle sıcaklığa bağlı olarak hidrolik bekletme süresi 20-120 gün arasında değişmektedir (Gülen ve Çeşmeli, 2012).

Mezofilik sıcaklıkta gerçekleşen biyogaz üretiminde ortalama olarak hidrolik bekletme süresi 15-30 gün arasındadır. Bu sürecin uygun hidrolik bekletme süresinde tutulması sonucunda mikroorganizmaların metabolik aktivitesi olumsuz etkilenir ve istenmeyen ürünler oluşur. Uzun hidrolik bekletme süresinde besin eksikliği ortaya çıkar ve mikroorganizmalar ölebilir. Kısa hidrolik bekletme süresinde ise hücre zehirlenmesi görülebilir, düşük metan üretimi gerçekleşebilir ve uçucu yağ asidi birikmesi görülebilir. (Canan, 2021).

Hidrolik bekletme süresi reaktörde sindirilecek hammaddeye göre değişiklik göstermektedir ve hidroliz aşaması hidrolik bekletme süresini belirleyen en önemli aşamadır. Hayvan gübrelerinde bulunan organik maddelerin sindirimi incelendiğinde ilk sırada karbonhidratların çürüdüğü ardından sırasıyla yağların, proteinlerin, hemiselülozların ve selülozların sindirime uğradığı görülmüştür. Tablo 4' de bazı organik maddelerin hidrolik bekletme süresi gösterilmektedir (Öztürk, 2005).

Çizelge 2.3 Bazı organik maddelerin hidrolik bekletme süresi

Organik madde	Hidrolik bekletme süresi
Sıvı Sığır Gübresi	12-30 gün
Saman Yataklı Sığır Gübresi	18-36 gün
Sıvı Domuz Gübresi	10-25 gün
Bitki ile Karıştırılmış Sığır Gübresi	50-80 gün
Sıvı Tavuk Gübresi	20-40 gün

Uçucu Yağ Asitleri (UYA)

Anaerobik sindirimde asidojenik mikroorganizmalar tarafından kompleks organik maddelerden üretilen uçucu yağ asitleri biyogaz üretim sürecini etkileyen önemli bir etkidir. Metan üretiminde metanojenler tarafından kullanılan asetat, hidrojen ve karbondioksit uçucu yağ asitlerinin oksidasyonu ile üretilir. Bu nedenle anaerobik sindirimde uçucu yağ asitleri inhibitör bir etkiye neden olurlarsa sistemde sıkıntı yaşanır ve biyogaz üretimi olumsuz etkilenir. Ayrıca uçucu yağ asitlerinin birikmesiyle mikroorganizmaların aktivitesi bozulabilir ve metan üretimi engellenebilir (Canan, 2021).

C/N Oranı

Biyokütle karbon, hidrojen, azot ve oksijenden oluşmaktadır. Anaerobik sindirim sırasında karbon, hidrojen ve oksijen, metan ve karbondioksit dönüşmektedir. Azot ise yeni hücre oluşumları için yapı malzemesi olarak kullanılmaktadır. C/N oranı, atıkların bileşiminde kontrol edilmesi gereken ilk aşamadır. İyi bir biyogaz verimi elde edilmek isteniyorsa bu oran uygun aralıkta olmalıdır. Azot miktarı, mikroorganizmaların nükleik asit ve protein sentezi için, sistemin tamponlanma kapasitesinin artışı için ve pH'ın düşürülmesi açısından gereklidir. Bu nedenle en uygun C/N oranı 20-30 arasında olmalıdır. C/N oranı bu değerden büyük olursa metan mikroorganizmaları, protein ihtiyacını karşılamak için mevcut azotu tüketmek zorunda kalacak ve böylece az sayıda yeni hücre oluşacaktır. Aynı zamanda hammaddenin karbon içeriği ise tepkimeye bir süre giremeyecektir. C/N oranı istenilen değerden

küçük olursa da kullanılan azot amonyak üretecek ve üretilen amonyak ise çürütücüdeki pH'ı arttıracaktır. Böylece istenmeyen bir pH değeri oluşmuş olacaktır (Çelen, 2018; İlçin, 2022). Optimum C/N oranı çeşitli organik maddelerin anaerobik birlikte sindirimi ile sağlanabilir (Öztürk, 2005).

Çizelge 2.4 Bazı atıkların C, N, C/N oranı ve nem miktarları (Güler, 2020)

Gübre	C (% kuru)	N (% kuru)	C/N Oranı	Taze gübredeki nem oranı	Su ile seyreltme
Sığır gübresi	30	1.66	18	80-85	1:1
Koyun gübresi	83.6	3.8	22	75-80	1:1
Kümes hayvanı gübresi	87.5	6.55	14	70-80	1:3
Domuz gübresi	76	3.8	20	75-80	1:2
At gübresi	33.4	2.3	15	80-85	2:3
Kaz gübresi	54	2	27	70-80	2:3
Güvercin gübresi	50	2	25	70-80	1:3
İdrar	15	15	1	90-95	
Kan	36	12	3	90-95	
Balık atığı	56	7	8	55-75	
Kesimhane atığı	64	8	8	55-75	
Çiftlik gübresi	42	3	14	75-80	
İnsan dışkısı	48	6	8	50-70	3:7
İdrarlı insan dışkısı	70	7	10	50-70	
Patates kabuğu	37.5	1.5	25	50-60	
Mutfak atığı	62.5	2.5	25	5-15	
Ekmek	50	2	25	50-60	
Gazete	40	0.05	800	5-15	
Taze çim	48	4	12	40-60	
Yulaf samanı	50.4	1.05	120	20-40	
Pirinç samanı	18	0.3	60	20-40	
Yapraklar	55	1	55	25-40	
Yer fıstığı kabuğu	40	2	20	25-40	
Soya fasülyesi sapı	64	2	32	25-40	
Ağaç yaprakları	75	1.5	50	40-60	
Şeker kamışı	45	0.3	150	25-40	
Soya fasülyesi	17.5	3.5	5	25-40	
Pamuk tohumu	12.5	2.5	5	10-15	
Hardal	39	1.5	26	10-15	
Su sümbülü	30.4	1.9	16	85-90	

Organik yükleme hızı

Biyoreaktör kapasitesinin birim hacmi başına düşen günlük olarak beslenen organik madde miktarıdır (Canan, 2021). Organik yükleme hızı mümkün olduğunca optimumda tutulmalıdır. Yüksek olduğu takdirde reaktör içerisinde asit birikmesi olur ve böylece pH değeri düşmüş olur. pH' ın düşmesiyle metanojenler olumsuz olarak etkilendiğinden gaz üretim hızı düşer. Aynı şekilde organik yükleme hızı düştüğünde de biyogaz üretim hızı düşmüş olur (Gülen ve Çeşmeli, 2012).

Karıştırma

Karıştırma işlemi, anaerobik sindirim sürecinde reaktörde bulunan mikroorganizmalar ile substrat arasındaki sinerjiyi ve homojen dağılmayı sağlamak ve reaktör içi çökelmeleri engellemek amacıyla yapılmaktadır. Karıştırma işleminin uygun bir hızda yapılması oldukça önemlidir. Çok hızlı ve çok yavaş karıştırma reaktör içerisinde homojen ve doğru bir dağılım olmasına engel olacaktır. Karıştırma hızı reaktör içerisindeki katı konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. Karıştırma işlemi genellikle mekanik yöntemler kullanılarak yapılmaktadır ve araştırmalara göre mekanik karıştırma işlemi tesisteki toplam elektrik tüketiminin %51' ini kapsamaktadır (Çilingir 2018).

Toksitite

Anaerobik sindirim sırasında bir takım mineral iyonlar, ağır metaller ve deterjanlar mikroorganizmaların gelişimini engelleyebilmektedirler. Sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, amonyum ve kükürt gibi mineral iyonlarının ve bakır, nikel, krom, çinko ve kurşun gibi ağır metallerin çok az miktarlarda bulunmaları mikroorganizmaların büyümeleri üzerinde olumlu etki yapmaktadır. Örneğin, 50-200 mg/l amonyum miktarı mikroorganizmaların gelişimini ilerletirken 1500 mg/l amonyum miktarı mikroorganizmaların büyümesine engel olmaktadır.

Ayrıca sabun, deterjan, antibiyotikler, dezenfektanlar, organik solventler gibi maddeler bakterilerin metan üretme potansiyellerini olumsuz olarak etkilemektedirler (Gülen ve Çeşmeli, 2012).

Çizelge 2.5 Anaerobik sindirimde toksik olabilecek çeşitli maddeler (Öztürk, 2017)

Toksik olabilecek maddeler	Toksitite yapma seviyesi (mg/lt)
Sülfat (SO_4^{-2})	5000
Sodyum klorür ve genel tuzlar (NaCl)	40000
Nitrat (N olarak hesaplanmış)	0
Bakır (Cu^{+2})	100
Krom (Cr^{+3})	200
Nikel (Ni^{+2})	200-500
Sodyum (Na^{+})	3500-5500
Potasyum (K^{+})	2500-4500
Kalsiyum (Ca^{+2})	2500-4500
Magnezyum (Mg^{+2})	1000-1500
Mangan (Mn^{+2})	1500 ve üzeri

Toplam Katı Madde (TKM) ve Uçucu Katı Madde (UKM)

Toplam katı miktarı bir numunede bulunan organik ve inorganik maddelerin toplamıdır. Bu değerin belirlenebilmesi için numune 105°C ' de etüvde (>8 saat) kurutulur. Daha sonra ağırlık azalması ölçülür. Uçucu katı miktarı ise bir numunede bulunan organik bileşik içeriğinin toplamıdır. UKM değerinin belirlenmesi için 105°C ' de kurutulan numune 2 saat boyunca 550°C ' deki kül fırınında yakılır ve daha sonra ağırlık azalması ölçülür. Anaerobik fermentasyon sırasında kullanılmakta olan farklı maddeler, nem ve katı içerikleri yönünden önemli farklılıklara sahiptirler. Bu nedenle kararlı bir organik yükleme oranını belirlemek ve anaerobik sindirim sürecinde kararlı ve sürekli bir gaz üretebilmek için bu parametrelerin analizi oldukça önemlidir. Parçalanma durumundaki maddelerin toplam katı miktarı ve uçucu katı miktarı konsantrasyonları üretilen biyogaz verimi hakkında yararlı bilgiler sağlamaktadır. Gaz üretim sürecinde bulunan parçalayıcılar, pompalar, borular ve

kariştırıcılar gibi mekanik parçalar belirli bir TKM konsantrasyonuyla etkili şekilde çalışabilir (Canan, 2021). TKM miktarına göre üç farklı anaerobik sindirim sistemi tanımlanmaktadır. TKM miktarı %15' in üzerinde ise kuru (yüksek katılı) anaerobik çürütme, %15-10 arasında ise yarı kuru anaerobik çürütme ve %10'dan düşük ise ıslak (düşük katılı) anaerobik çürütme olarak adlandırılmaktadır (Tuncay, 2022).

Çizelge 2.6 Bazı atıkların TKM, UKM ve biyogaz verimleri (Canan, 2021)

Organik atıklar	Toplam katı madde (%TKM)	Uçucu katı madde (%UKM)	Biyogaz verimi (m ³ /kg UKM)
Belediye atığı	15-30	80-95	0.5-0.8
Kentsel atıksu çamuru	3-5	75-85	0.3-0.5
Fermantasyon kalıntıları	4-8	90-98	0.4-0.7
Sebze atıkları	5-20	76-90	0.3-0.4
Çim atığı	21-40	87-93	0.6-0.8
Mısır atığı	20-40	94-97	0.6-0.7
Sığır gübresi	25-30	75-85	0.6-0.8
Domuz gübresi	20-25	75-80	0.2-0.5
Tavuk gübresi	10-29	67-77	0.3-0.8
Koyun gübresi	18-25	80-85	0.3-0.4
At gübresi	25-30	70-80	0.4-0.6
Peynir altı suyu	4-6	80-92	0.5-0.9

2.1.3 Biyogaz üretim verimini artırmaya yönelik uygulanan ön işlemler

Organik katı atıklardan anaerobik çürütme yoluyla biyogaz üretimi sürecinde bekleme süresinin uzun olması, atıkların hücre duvarlarının karmaşık yapıda olması, metan veriminde düşüş olması gibi bir takım sorunlar görülmektedir. Bu problemlerin çözümü için ön işlem olarak adlandırılan bazı uygulamalar yapılmaktadır. Özellikle lignoselülozik yapıya sahip atıkların hidroliz aşamasında parçalanmaları oldukça zor olmaktadır. Lignoselülozik yapı lignin, hemiselüloz ve selülozdan oluşmaktadır. Ön işlemler, lignoselülozik yapının parçalanarak selüloz ve hemiselüloza dönüşmesine yardımcı olmaktadır. Ön işlemler fiziksel, kimyasal, biyolojik ve karma olmak üzere dört gruba ayrılmaktadır (İlçin, 2022).

Fiziksel ön işlemler

Fiziksel ön işlem uygulamalarında amaç substratın yüzey alanını artırmak ve mikroorganizmalar arasındaki teması ayarlamaktır. Çeşitli kimyasallar, enzimler veya mantarlar gibi yardımcı maddeler kullanılmaz. Fiziksel ön işlem ile reaktördeki bulamacın daha iyi karıştırılması, viskozitesinin azaltılması ve kullanılan substrat boyutlarında küçültme sağlanmaktadır. Fiziksel ön işlemler kendi içinde meknik, ultrasonik, mikrodalga radyasyonu ve darbeli elektrik alan olarak sınıflandırılabilir (Akday, 2022).

Kimyasal ön işlemler

Kimyasal ön işlem uygulamaları parçalanması zor olan organik maddelerin çeşitli asitler, bazlar ya da oksidantlar kullanılarak parçalanmasına yardımcı olmaktadır. Alkali ve asidik ön işlemler, ozon veya farklı çözücüler bu uygulamalardan bazılarıdır. Ozonlama uygulamasında organik maddeleri parçalamak için ozonun tek başına ya da hidrojen peroksit ile birlikte kullanılması işlemidir. Ozon, güçlü bir oksidantdır (Çilingir, 2018). Asidik ön işlem uygulamalarında sülfürik asit, hidroklorik asit ve nitrik asit gibi asitler kullanılarak lignoselülozik yapıdaki organik maddelerin çözünmesi sağlanmaktadır. Alkali ön işlem uygulamalarında ise yaygın olarak sodyum hidroksit, amonyum hidroksit ve kireç kullanılmaktadır. Sodyum hidroksit ile lignoselülozik madde ısıtılır ve ardından organik madde ısıtılarak sabunlaşma denilen reaksiyon başlatılır. Sabunlaşma reaksiyonları ile lignoselülozik maddenin çapraz bağları parçalanarak gözeneklilik ve yüzey alanı artırılmış olur. Böylece selüloz kristalleri azalır. Kimyasal ön işlemde kireç, farklı basınç ve sıcaklıklarda lignoselüloz maddede lignin miktarını azaltıp selüloz ve hemiselüloz miktarını korumak amacıyla kullanılmaktadır. Amonyum hidroksit ise daha düşük maliyetlidir ve lignoselülozik maddedeki lignin miktarının azaltılmasına yardımcı olarak selülozun kolayca parçalanmasını sağlamaktadır (Kara, 2022).

Biyolojik ön işlemler

Bu işlem doğrudan ve dolaylı olarak çevre dostu sayılır. Buradaki temel amaç organik maddelerdeki çözünemeyen malzemeleri bozmaktır. Biyolojik ön işlem olarak ortama enzim ve mantar ilavesi yapılır. Enzim, atıktaki polimerleri bozar ve çözünürlüğünü artırır. Eklenecek olan enzim organik maddenin bileşimine göre değişir. Bunlar lipaz, selüloz, amilaz ve proteaz gibi enzimler olabilir (Canan, 2021).

Karma ön işlemler

Karma ön işlemler, fiziksel, kimyasal ve biyolojik ön işlemlerden birkaç tanesinin birlikte kullanılması ile uygulanan ön işlemlere denir. Genel olarak ön işlemlerin biyogaz verimini artırdığı bilinmektedir. Ancak bazı ön işlemler fazla miktarda enerjiye gereksinim duymaktadır ve ön işlem uygulamasından sonra ortaya çıkan substratta bir takım dezavantajlar görülebilmektedir. Bu nedenle farklı ön işlemlerin uygulanması enerji ve substratlar açısından fayda sağlamaktadır. Yapılan bir takım çalışmalar da karma ön işlemin daha avantajlı olduğunu göstermiştir. Örneğin bir çalışmada pirinç samanına önce biyolojik ardından mekanik ön işlem uygulanmıştır ve sonuç olarak metan veriminde %165 oranında bir artış sağlanmıştır (İlçin, 2022).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Bu bölümde, yapılan çalışmalar için gerekli materyal ve kullanılan yöntemler ile ilgili araştırmalara yer verilmiştir.

Hayvan barınaklarında mevcut kullanılan gübrelik zemin düzenlemelerine alternatif olabilecek yeni bir sistem olan dışkı ve idrarın gübre yatağında birbirine karışmadan ayrı ayrı toplanmasına olanak sağlayan %5 eğimli prototip gübre yatağı taban düzenlemesi yapılmıştır. Yapılan alternatif gübre toplama yönteminin uygulandığı zeminden alınan idrara, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi akademik ve idari ofislerinden sağlanan atık kâğıtların öğütülüp eklenmesi ile elde edilen her biri iki tekerrürlü olacak şekilde hazırlanan beş farklı karışımın laboratuvar koşullarında biyogaz potansiyelleri incelenmiştir. Gübre yatağının taban düzenlemesinin yapılmadığı dışkı ve idrarın birbirine karıştığı bölümden alınan gübre ise inokulum (aşı) olarak her bir reaktöre %50 oranında eşit miktarda eklenmiştir. Biyogaz üretimi için 1000 ml hacimli 10 adet biyoreaktör kullanılmıştır. Biyoreaktörler anaerobik ortamda ve sıcaklığın $37\pm1^{\circ}\text{C}$ ' de kontrollü olarak sağlandığı bir inkübatörde mezofilik koşullarda 66 gün boyunca ve 90 rpm'de çalıştırılan manyetik karıştırıcılarla 15 dk aralıklarla 15 dk boyunca karıştırılarak çalıştırılmıştır. Biyogaz üretimi için yapılan bir çalışmada, farklı sığır gübresi, öğütülmüş atık kâğıt ve sığır idrarı karışım oranlarının biyogaz üretimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Çalışmada, beş farklı karışım oranı kullanılmıştır:

Kontrol (Sİ_0): %50 sığır gübresi + %50 öğütülmüş atık kâğıt

Sİ_{10} : %50 sığır gübresi + %45 öğütülmüş atık kâğıt + %5 sığır idrarı

Sİ_{20} : %50 sığır gübresi + %40 öğütülmüş atık kâğıt + %10 sığır idrarı

Sİ_{30} : %50 sığır gübresi + %35 öğütülmüş atık kâğıt + %15 sığır idrarı

Sİ_{50} : %50 sığır gübresi + %25 öğütülmüş atık kâğıt + %25 sığır idrarı

Biyoreaktör içerisine, biyogaz üretimini desteklemek için inokulum eklenmiştir. İnokulum etkisinin daha iyi görülebilmesi için pH dengeleyici herhangi bir tampon çözeltisi eklenmemiştir.

Karasal iklim koşullarının etkili olduğu Van’da ortalama en düşük ve en yüksek sıcaklıklar sırasıyla -7.5 °C ve 28 °C ölçülmüş olup yıllık ortalama sıcaklık 9.5 °C olarak hesaplanmıştır (Çizelge 3.1). Yağış miktarı yıllık 392.7 mm olup çoğunluğu ilkbahar ve sonbahar mevsimlerinde yağmur, geri kalan miktarı kışın kar şeklinde düşmektedir (Şirin vd., 2019).

Çizelge 3.1 Van ili iklim parametreleri (MGM, 2022)

VAN	Ock	Şbt	Mrt	Nsn	Mys	Hız	Tmz	Ağs	Eyl	Ekm	Ksm	Ar.
Ortalama sıcaklık (°C)	-3.1	-2.5	1.6	7.8	13.2	18.3	22.3	22.2	17.9	11.3	4.9	-0.4
Ortalama en yüksek sıcaklık (°C)	2.0	2.7	6.6	12.9	18.6	24.0	28.3	28.5	24.4	17.4	10.3	4.5
Ortalama en düşük sıcaklık (°C)	-7.5	-7.0	-2.8	2.7	7.1	10.9	14.7	14.7	10.8	5.7	0.4	-4.5
Ortalama güneşlenme süresi (saat)	4.6	5.4	5.9	7.3	9.3	11.7	12.1	11.3	9.8	7.0	5.5	4.3
Ortalama yağışlı gün sayısı	10.17	9.93	12.3	12.2	11.05	5.13	1.99	1.31	2.31	8.26	8.94	9.86
Aylık toplam yağış miktarı ortalaması (mm)	36.1	32.6	46.7	54.6	45.6	18.4	6.3	5.8	15.3	46.5	47.1	37.7

Hayvancılık, temel geçim kaynağı tarım olan Van ilinde önemli bir tarımsal faaliyet alanıdır. Küçükbaş hayvan varlığı açısından ülkemizin en zengin ili olmasının yanında büyükbaş hayvan varlığı bakımından da önde gelen illerinden biridir. TÜİK’ ten alınan 2021 verilerine göre ilde toplam 3 166 236 küçükbaş hayvan, 197 483 büyükbaş hayvan varlığı bulunmaktadır. Büyükbaş hayvanlar içinde 165 501 adet ile sığır en fazla bulunan hayvandır (Gezginç, 2022).

3.1.2 Gübre Yatağının Projelendirilmesi ve Kurulumu

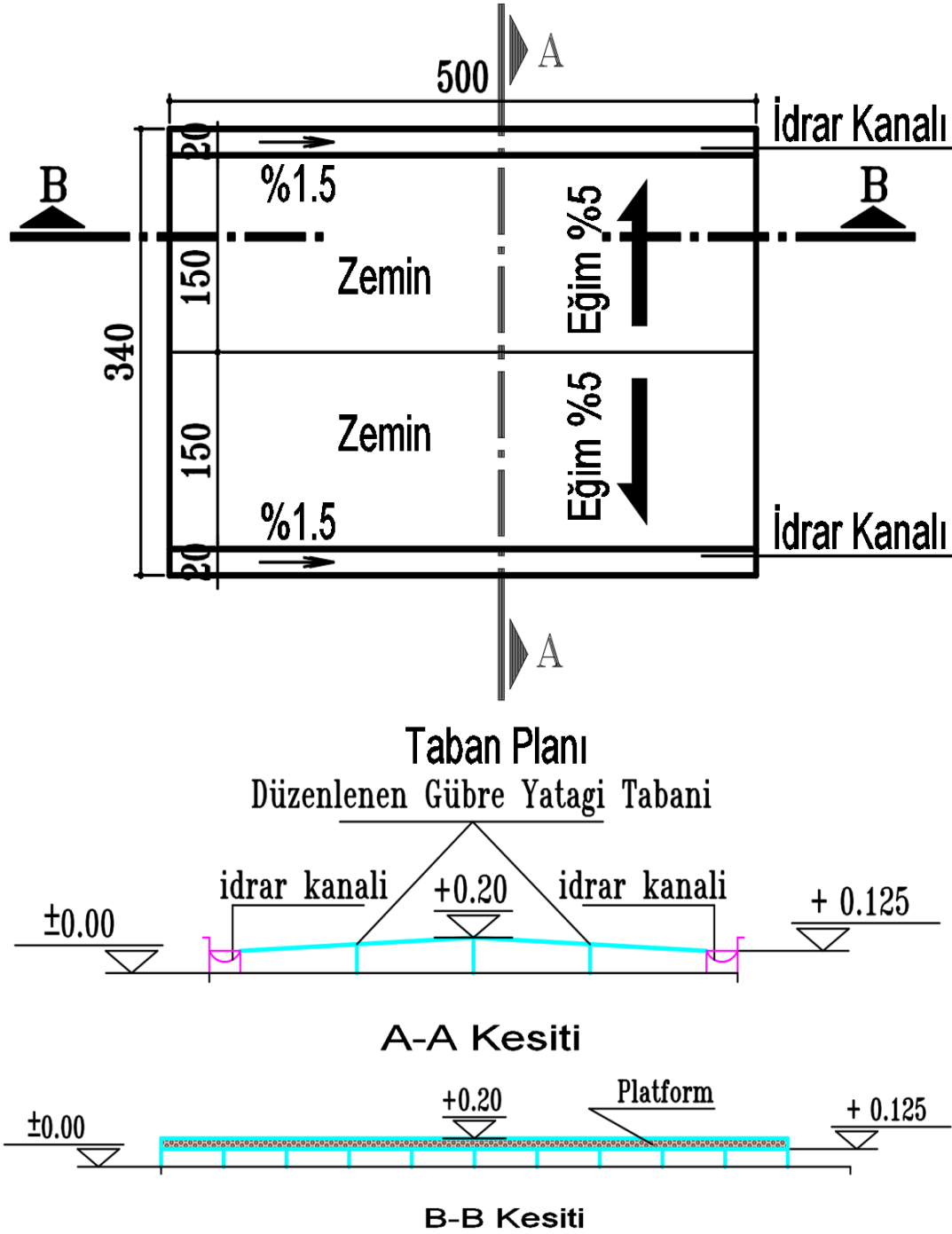
Mevcut süt sığırı ahırının gübre yatağında yapılan taban düzenlemesine ilişkin yapı elemanları seçilmesinde ve boyutlandırmasında; Şimşek (1996), Ekmekyapar

(2001), Polat (2007), Okuroğlu ve Yağanoğlu (2015), Olgun (2016), Şirin (2017), Loyon (2018), Wedel (2018), Charbonneau vd. (2019), Janni and Cortus (2020), Niles vd. (2022)'de belirtilen kriterler esas alınmıştır.

Dışkı ve idrarın kaynağında ayrıldığı gübre yatağı taban düzenlemesinden önce gübreliğin sistemin kurulmasına olanak sağladığı tespit edilmiştir.

Araştırmanın ana materyalini oluşturan 17 m²'lik platform üzerinde biriken dışkı ve idrar kanallarında toplanan idrar ile gübre deposunda biriktirilen gübre numuneleri günlük taze olarak alınmıştır. Sistemin dışında kalan gübreler geleneksel yöntemle sıyrıcılar tarafından, platform üzerinde kalan gübreler manuel olarak temizlenip gübre deposuna iletilmiştir.

Ahır içinde ahır uzunluğu boyunca 20 cm derinlikte ve 3.40 m genişliğinde inşa edilmiş olan gübre yatağında dışkı ve idrarı ilk düştüğü anda ayıran platform gübre yatağının başlangıcından itibaren 5.00 m uzunluğunda, orta noktası 20 cm, her iki kenarı 12.5 cm yüksekliğinde ve toplam genişliği 3.00 m olarak yapılmıştır. Platform, orta noktasından her iki kenara doğru idrarın kanallara daha çabuk iletimini sağlamak amacıyla %5 azalan eğimde planlanmıştır. Her iki uzun kenarına 20 cm genişliğinde, 12.50 cm derinliğinde ve uzunluğu boyunca %1.5 eğimde idrar kanalları yerleştirilmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Dışkı ve idrarı gübre yatağında ayıran gübre toplama sistemi planı

Dışkı ve idrarı gübre yatağında ayıran sistemin önce 3*3 cm ebatlarında ki demir profillerden kalıbı yapılmıştır. Yerine yerleştirilen kalıbın üzeri plywood malzeme ile kaplanmıştır. Hayvanların plywood malzemenin kaygan yüzeyinden etkilenmemeleri için plywood malzeme üzerine durak altlıkları serilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Gübre yatağı platformunun hazırlanma aşamaları

Araştırma süresince ahırda bulunan hayvanlar, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Veteriner Fakültesi Hayvan Besleme Ana Bilim Dalı ve Ziraat Fakültesi Zootekni Bölümü Öğretim Elemanlarınca hazırlanan 144 kg (%32) mısır silajı, 81 kg (%18) buğday samanı, 43.2 kg (%10) pamuk tohumu küspesi, 32.4 kg (%7.25) süt yemi, 72 kg (%16.10) şeker pancarı posası, 72 kg (%16.10) yonca kuru otu, 1.44 kg (%0.35) tuz ve 0.9 kg (%0.20) vitamin içerikli rasyonlarla beslenmiştir.

Araştırma süresince süt sığırlarının duraklarında dinlendikleri, beslenmek için yem yedikleri ve platform üzerinde gezdikleri zamanlarda bıraktıkları dışkı platform üzerinde birikmiştir. İdrar ise platform üzerine düşer düşmez %5'lik eğim nedeniyle idrar kanallarına akmıştır.

Kanallara akan idrar kanalın %1.5 eğimi boyunca akarak kanal uçlarına konulan idrar toplama kaplarına iletilmiştir. Burada toplanan sığır idrarı ile platform üzerinden alınan ve inokulum olarak kullanılacak olan sığır gübresi biyogaz üretiminde kullanılmak üzere Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Biyosistem Mühendisliği Bölümü Tarımsal Enerji Laboratuvarına getirilmiştir.



Şekil 3.4 Gübre ve idrar numunelerinin toplanması

3.1.3 Atık Kâğıtların Toplanması ve Biyoreaktör İçin Hazırlanması

Çalışmada atık kâğıtlar için Çalışmada kullanılacak atık kâğıtlar, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi akademik ve idari ofislerinden tedarik edilmiştir ve 1-3 mm boyutlarında olacak şekilde öğütücü ile parçalara ayrılmıştır. Parçalanan kâğıtlar 24 saat boyunca belirli bir miktar suda bekletilmiştir. Daha sonra belirlenen oranlarda biyoreaktörlere bırakılmıştır (Rodriguez, 2017).



Şekil 3.5 Atık kâğıtların ön hazırlığı

Çizelge 3.2 Sığır gübresi, sığır idrarı ve atık kâğıdın karakteristik özellikleri

Parametre	Sığır Gübresi	Sığır İdrarı	Atık Kâğıt
pH	7.38	8.6	-
TKM*	8.0238	8.6235	84.009
UKM*	6.7129	3.7232	75.8961
Karbon/Azot	14.7365	2.8448	375.087

TKM: Toplam katı madde, UKM: Uçucu katı madde, * g/L.

3.1.4 Deneysel Tasarım

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Hayvancılık Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne (YYÜ-HUYAM) bağlı 50 baş kapasiteli süt sığırını ahırında yürütülen alternatif gübre yatağı projesi sonucunda dışkı ile karışmadan elde edilen idrar, biyogaz potansiyelinin belirlenmesi amacıyla Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Biyosistem Mühendisliği, Tarımsal Enerji Laboratuvarına getirilmiştir. İdrar ve öğütülmüş atık kâğıtlar belirli oranlarda karıştırılarak biyoreaktörlere bırakılmıştır. İnokulum olarak her bir biyoreaktöre eşit miktarda standart gübre yatağından sıyrılarak toplanan

seperatörden alınarak laboratuvara getirilen sığır gübresi eklenmiştir. Her bir karışımdan ikişer adet olacak şekilde beş farklı karışım hazırlanmıştır. Toplamda on adet biyoreaktör doldurulmuştur. Karışım oranları, her bir karışım için toplam UKM miktarı 15 gr olacak şekilde belirlenmiştir. Her bir biyoreaktör hacmi 600 ml olacak şekilde doldurulmuştur. Biyoreaktörlere bırakılan karışımlar karıştırılarak homojen olması sağlanmıştır ve pH değerleri ölçülmüştür. Daha sonra ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak amacıyla biyoreaktörlere beş dakika süreyle azot gazı uygulaması yapılmıştır. Ardından kauçuk tıplar ile reaktörlerin ağzı hava almayacak şekilde kapatılmıştır. On adet biyoreaktör, $37\pm1^{\circ}\text{C}$ ' ye ayarlı sıcaklık kontrolü olan ve 90 rpm'de 15 dk aralıklarla 15 dk boyunca çalışan manyetik karıştırıcıların bulunduğu inkübatöre sırasıyla yerleştirilmiştir. Son olarak inkübatörün üst kısmında yer alan manometreler ile sistemin sızdırmazlığı kontrol edilmiştir ve sistem biyogaz üretimi için beklemeye bırakılmıştır.

Karışım oranları;

SI_0 = %50 sığır gübresi + %50 öğütülmüş atık kâğıt, (Kontrol)

SI_{10} = %50 sığır gübresi + %45 öğütülmüş atık kâğıt + %5 sığır idrarı,

SI_{20} = %50 sığır gübresi + %40 öğütülmüş atık kâğıt + %10 sığır idrarı,

SI_{30} = %50 sığır gübresi + %35 öğütülmüş atık kâğıt + %15 sığır idrarı,

SI_{50} = %50 sığır gübresi + % 25 öğütülmüş atık kâğıt + %25 sığır idrarı,

şeklinde belirlenmiştir.



Şekil 3.6 Biyoreaktörlerin hazırlanma süreci



Şekil 3.7 İnkübatör ve biyoreaktör düzeneği

3.2 Yöntem

3.2.1 Analitik Yöntemler

Çalışmada giriş analizleri olarak Toplam Katı Madde (TKM), Uçucu Katı Madde (UKM), pH, Selüloz, Hemiselüloz, Lignin, Karbon/Azot oranı, Toplam Alkalinite (TA), Amonyum (NH_4), Toplam Azot (TA), Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı (çKOİ) analizleri yapılmıştır. Giriş analizleri için kullanılan numuneler biyoreaktörler işleme alınmadan önce her bir karışımdan yeterli miktarda alınmıştır. Çıkış analizleri olarak ise Toplam Katı Madde (TKM), Uçucu Katı Madde (UKM), pH, Selüloz, Hemiselüloz, Lignin, Karbon/Azot oranı, Toplam Alkalinite (TA), Amonyum (NH_4), Toplam Azot (TA), Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı (çKOİ), Toplam Fosfat (PO_4), Nitrit (NO_2), Nitrat (NO_3), Orto-Fosfat ($\text{PO}_4\text{-P}$) analizleri yapılmıştır. Çıkış analizleri için kullanılan numuneler biyoreaktörlerin durdurulduğu 66. gün alınarak analizleri yapılmıştır.

Toplam Katı Madde (TKM) ve Uçucu Katı Madde (UKM) analizleri Standart Metodlar APHA-2540'a (2005) göre yapılmıştır. pH analizleri taşınabilir pH metre (WTW pH 3110 SET 2, Wissenschaftlich Technische Werkstätten, Weilheim, Almanya) ile ölçülmüştür.

Selüloz, hemiselüloz ve lignin analizleri Van Soest yöntemine göre yapılmıştır. Lignoselülozik analizleri için Asit Deterjan Fiber (ADF) analizi, Nötr Deterjan Fiber (NDF) analizi ve Asit Deterjan Lignin (ADL) analizi olmak üzere üç farklı analiz

yapılmıştır. NDF ve ADF analizleri için numuneler 105°C’ deki etüve atılarak 12 saat kurumaya bırakılmıştır. Daha sonra kuruyan numuneler parçalanarak 1 mm’lik elekten geçirilmiş ve her bir numuneden 0.5 gr tartılarak farklı filtre keselere konulmuştur. Keselerin ağzı preslenerek ANKOM220 Fiber Analiz cihazı (ANKOM Technology, Macedon, NY, Amerika) prosedürüne göre analizleri yapılmıştır. ADF analizi ve NDF analizi ayrı ayrı yapılmıştır. Asit Deterjan Lignin (ADL) analizi ise ADF analizinde kullanılan örnek kalıntılarının tartımı ile belirlenmiştir. ADF analizi sonrasında filtre keselerde bulunan numuneler sülfirik asit içerisine her birinin ayrı kaplarda olmasına dikkat edilerek 3 saat bekletilmiştir. Daha sonra keseler pH değerleri 7.5-8 oluncaya kadar yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur. Kuruduktan sonra tartımı yapılarak analiz tamamlanmıştır. Selüloz miktarı için ADF ve ADL arasındaki fark, hemiselüloz için ADF ve NDF arasındaki fark alınmıştır. Lignin değeri ise ADL değerine eşittir (Van Soest vd., 1991; Tuncay, 2022).

CHN analizleri elementel analiz cihazı (Thermo scientific, flash 2000, Amerika) ile üretici prosedürüne göre yapılmıştır.



Şekil 3.8 Numunelerin etüvde kurutulması işlemi



Şekil 3.9 ADF, NDF ve ADL analiz süreçleri

Uçucu Yağ Asitleri (UYA) analizi Standart Metotlar'a göre yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC Agilent, 1100, Almanya) ile ölçümü yapılmıştır (APHA, 2005).

Toplam alkalinite (TA) analizi TS ISO 8466-1' e göre, Amonyum Azotu (NH_4) analizi TS ISO 7150/1 ve EPA 350, Çözülmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı (çKOİ) analizi TS ISO 15705, EPA 410.4 ve TS ISO 17381, Toplam Azot (TA) analizi EN ISO 11905-1 ve ISO 7890/1, T- Fosfat (PO_4) ve Orto- Fosfat ($\text{PO}_4\text{-P}$) analizleri EPA 365.2, 3 SM 4500-P E, ISO 697/1 ve ISO 17381, Nitrit (NO_2) analizi EPA 354.1, EN 26 777 ve ISO 17381 ve Nitrat (NO_3) analizi ISO 890/1 standartlarına göre yapılmıştır.

Gaz toplama işlemi günlük olarak 500 ml' lik gaz numune torbalarında (Tedlar bag, Dupont, Amerika) toplanmıştır. Torbalarda toplanan gazların biyogaz ve metan verimleri (ml/gün) ölçümü günlük olarak iki farklı gaz sayacı (Ritter milligascounter, Dr. Ing. Ritter Apparatebau GmbH, Bochum, Almanya) ile ölçülmüştür. Reaktör üst boşluğunda biriken biyogaz miktarı ve biyogaz üretim hızı, sıvı yer değiştirme tekniği (Tayyab ve ark., 2019) ile ölçülmüştür. Bu amaçla karbondioksiti temizlemek için 1.5N sodyum hidroksit çözeltisi kullanılmıştır (Tuncay, 2022).

Çalışma sonucunda ortaya çıkan ortalama biyogaz miktarlarını ve diğer analiz sonuçlarını karşılaştırmak için SPSS (Statistical Package for the Social Science, version 20.0) ve Microsoft Office Excel 2007 programı kullanılmıştır.



Şekil 3.11 Birtakım analizlerin hazırlık aşamalar



Şekil 3.12 Biyogaz ve metan ölçümünün yapıldığı gaz sayacı



Şekil 3.14 Üretilen gazın yakılması

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Biyogaz Üretim Potansiyeli

Biyogaz üretmek amacıyla biyoreaktörlere eklenen karışımlar toplam 66 gün işletilmiştir. SI_{10} , SI_{20} ve SI_{30} biyoreaktörlerinin gaz üretimi 38. günde, SI_0 biyoreaktörünün gaz üretimi ise 40. günde son bulmuştur. SI_{50} biyoreaktöründeki gaz üretimi işletim süresi boyunca devam etmiştir ve 66. gün gaz üretim sistemi durdurulmuştur.

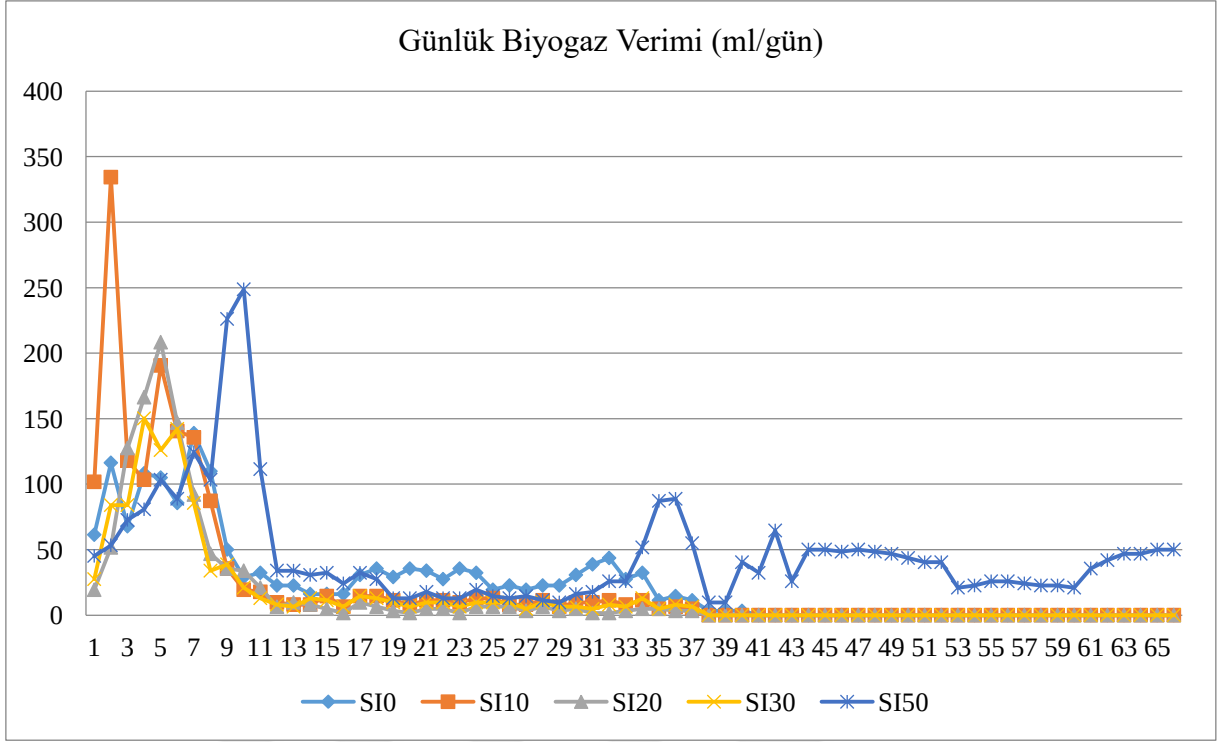
Üretilen biyogaz ve metan miktarları günlük olarak ml cinsinden ölçülmüştür. Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4' de SI_0 , SI_{10} , SI_{20} , SI_{30} ve SI_{50} biyoreaktörlerinin sırasıyla günlük biyogaz verimi (ml/gün), kümülatif günlük biyogaz verimi (ml/gün), günlük spesifik metan verimi (ml/gr UKM) ve kümülatif spesifik metan verimi (ml/gr UKM) gösterilmiştir. Kümülatif spesifik gaz verimleri incelendiğinde SI_{50} biyoreaktörü 203.3823 ml/gr UKM biyogaz üretimi ile en yüksek verimli biyoreaktör olmuştur. SI_{30} biyoreaktörü 68.5836 ml/gr UKM biyogaz üretimi ile en düşük verim gösteren biyoreaktör olmuştur. Biyoreaktörlerin kümülatif spesifik metan verimi (ml/gr UKM) incelendiğinde en yüksek metan verimi 135.85 ml/gr UKM değeri ile SI_{50} biyoreaktöründen elde edilmiştir. En düşük metan verimi ise 33.55 ml/gr UKM değeri ile SI_{30} biyoreaktöründe görülmüştür.

Çalışmada SI_{50} biyoreaktörü, kontrol olarak belirlenen SI_0 biyoreaktörüne göre biyogaz veriminde %92.5 ve metan veriminde %150 oranında bir artış göstermiştir. SI_0 kontrol biyoreaktörü 105.621 ml/gr UKM gaz verimi ile ikinci en yüksek gaz üretiminin olduğu biyoreaktör olmuştur.

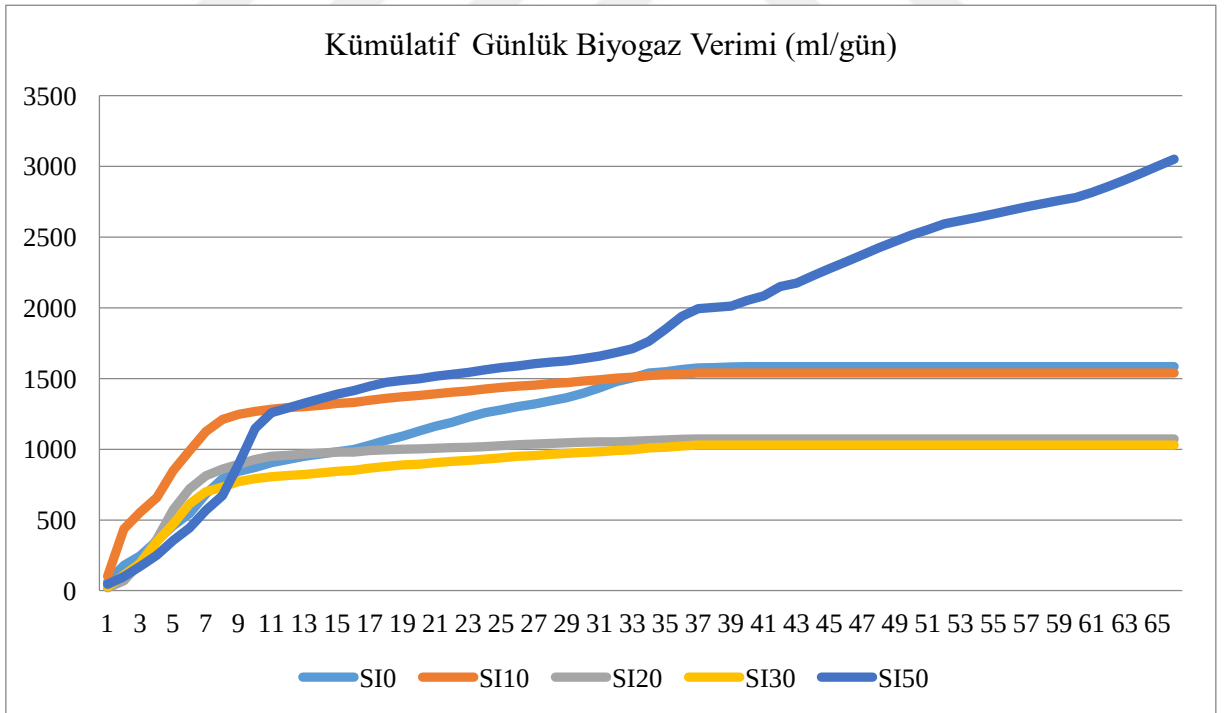
Haque ve Haque (2006), yapmış oldukları çalışmada sığır gübresini, sığır idrarını ve suyu farklı oranlarda karıştırarak biyogaz potansiyelini incelemişlerdir. Gaz üretiminin 50:35:15 (sığır gübresi:sığır idrarı:su) oranında %30'a, 50:5:45 oranında ise %10'a kadar arttığı görülmüştür. 50:35:15 oranında çalıştırılan biyoreaktörden toplamda 47.84 L biyogaz elde edildiğini ve safsızlıkların giderilmesiyle metan veriminin %93'e kadar çıkabileceğini bildirmişlerdir.

White (2011), hindistan cevizi koprası ile yaptığı biyogaz üretim çalışmasında kesikli biyoreaktörlerde 3.6-6 g UKM ile günlük maksimum 0.420 L CH₄/g UKM' ye, CSRT'ler için ise günlük maksimum 0.708 L CH₄/g UKM' ye ulaştığını bildirmiştir.

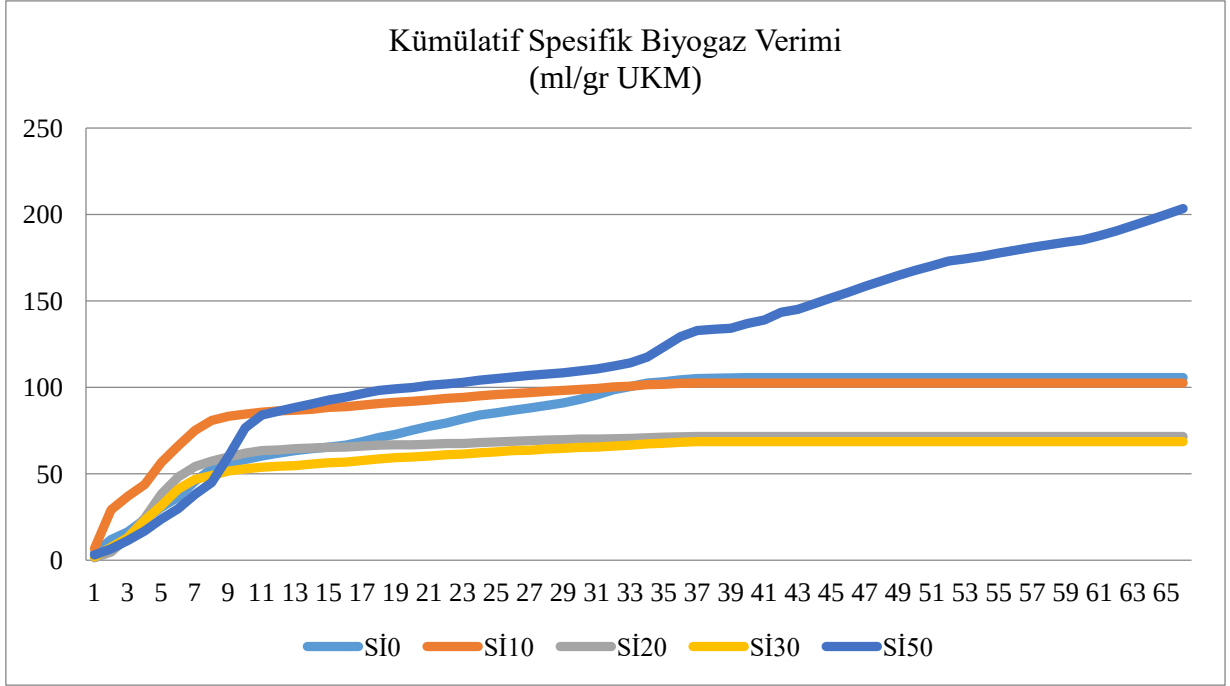
Fardous vd. (2020), inek idrarının biyogaz üretimi üzerindeki etkisini araştırmak için altı farklı düzenek yapmışlardır. Kontrol olarak T₀ (%50 inek gübresi: %50 Su), T₁ (%10 inek gübresi: %90 inek idrarı), T₂ (%20 inek gübresi %80 inek idrarı), T₃ (%30 inek gübresi: %70 inek idrarı), T₄ (%40 inek gübresi: %60 inek idrarı) ve T₅ (%50 inek gübresi: %50 inek idrarı) olarak oluşturmuşlardır. Üç denemenin (T₃, T₄ ve T₅) kümülatif gaz hacmi kontrolden (T₀) daha yüksek olduğu ve T₅ düzeneğinin gaz üretimi 23195 ml ile maksimumu gösterdiğini bildirmişlerdir. İnek idrarının azot açısından zengin olduğunu ve bunun da biyogaz üretimi üzerinde olumlu etkisinin olduğunu belirtmişlerdir. Sonuç olarak, %50 inek gübresi ve %50 inek idrarı (T₅) oranı, kontrole (T₀) göre gaz üretiminin yaklaşık %28 oranında arttığını bildirmişlerdir. Ayrıca deneyde inek idrarının bulamaçlardaki iletkenliği arttırdığını ve bunun nedeni olarak idrarın farklı elektrolit türleri açısından zengin olmasından kaynaklandığını bildirmişlerdir. Çözeltilerin iletken olmasının bitkisel besin maddeleri de dâhil olmak üzere suda çözünür metal iyonlarının bulunduğunu ve bu nedenle inek idrarının biyogaz üretiminde kullanımı sonucunda besin kaynağı açısından zengin bir biyogaz bulamacı elde edileceğini bildirmişlerdir.



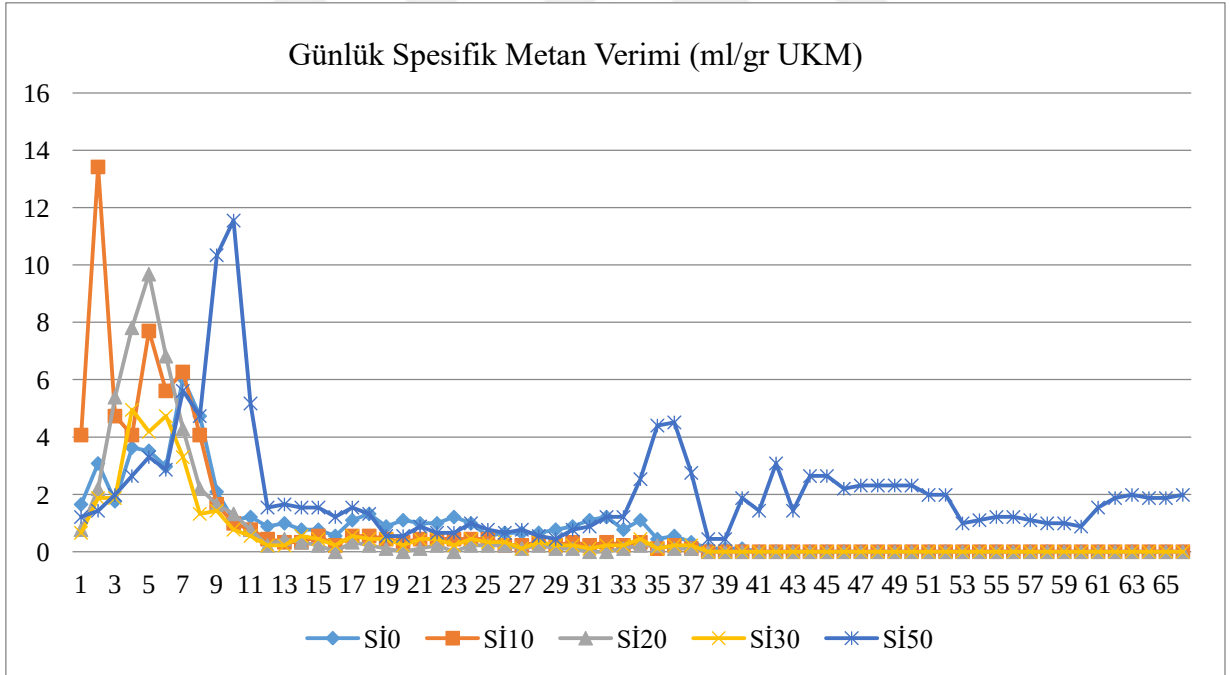
Şekil 4.1 Günlük biyogaz verimi (ml/gün)



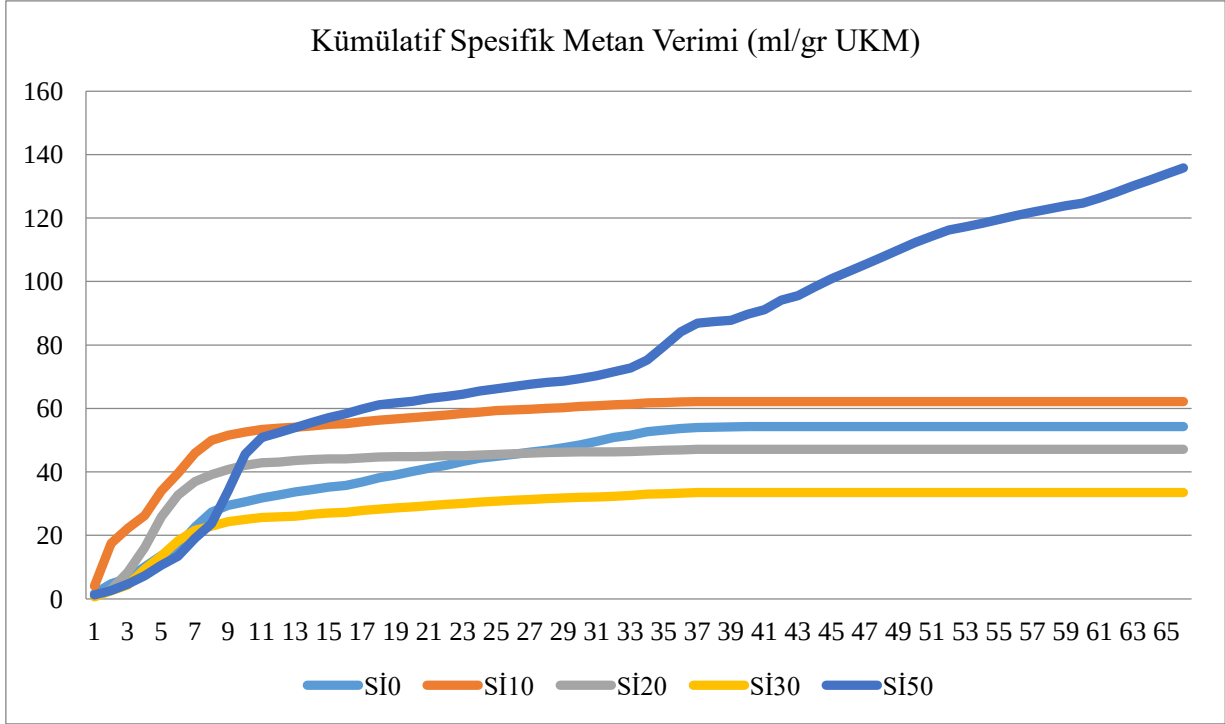
Şekil 4.2 Küümülatif günlük biyogaz verimi (ml/gün)



Şekil 4.3 Kümülatif spesifik biyogaz verimi (ml/gr UKM)



Şekil 4.4 Günlük spesifik metan verimi (ml/gr UKM)



Şekil 4.5. Kümülatif spesifik metan verimi (ml/gr UKM)

Li vd. (2020)' de yapmış oldukları çalışmada oluklu mukavva, ofis kâğıdı, temizlik kâğıdı ve dergi kâğıdı olmak üzere dört tür tipik kâğıdı biyometan üretmek için hammadde olarak kullanmışlardır. Çalışmada temizlik kâğıdının yüksek selüloz içeriğinden dolayı 330.5 ml/g UKM miktarı ile en yüksek biyometan potansiyeli, oluklu mukavvanın ise yüksek lignin içeriğinden dolayı 219.8 ml/g UKM miktarı ile en düşük biyometan potansiyeli gösterdiğini bildirmişlerdir.

Çalışmada elde edilen biyogaz verimlerine bakıldığında literatür ile örtüştüğü ve inek idrarı ile atık kâğıdın biyogaz verimini artırdığı görülmüştür.

4.2 Toplam Katı Madde (TKM) ve Uçucu Katı Madde (UKM) Giderimleri

Toplam katı madde değeri, metanojenlerin asitleri metana dönüştürme evresinde ihtiyaç duyduğu su miktarını göstermektedir. Uçucu katı madde değeri ise bir substratın biyogaz potansiyelini tahmin etmek amacıyla kullanılabilir (Yavini vd., 2014; Tuncay, 2022). Verimli bir biyometan üretimi için yüksek bir UKM / TKM oranı istenmektedir (Li, 2020).

Biyogaz tesislerinde katı madde içeriğinin %7-12 aralığında olması istenmektedir. Anaerobik sindirim sistemlerinde gözlenen maksimum biyogaz verimi hammadde içerisinde bulunan katı madde oranı %6-10 aralığında olduğu zaman gerçekleştiği ve metan üretim veriminin ise katı madde oranının %12 oranını aşması durumunda düştüğü bildirilmiştir (Şenol vd., 2017).

Bu çalışmadaki karışım oranları belirlenirken TKM değerleri referans değerler göz önünde bulundurularak %10-15 aralığında tutulmuştur. Biyoreaktörlerin başlangıç ve çıkış TKM ve UKM değerleri Çizelge 4.1 ve 4.2’ de gösterilmiştir. Toplam katı madde giderimleri SI_{50} , SI_{30} , SI_{20} , SI_{10} ve SI_0 biyoreaktörleri için sırasıyla %86, %85, %83, %82 ve %81 olarak tespit edilmiştir. Uçucu katı madde giderimleri ise SI_{50} biyoreaktörü için %87, SI_{30} ve SI_{20} biyoreaktörleri için %85, SI_{10} ve SI_0 biyoreaktörleri için %84 olarak belirlenmiştir. En yüksek toplam katı madde ve uçucu katı madde giderimi SI_{50} biyoreaktöründe gerçekleşmiştir.

Çizelge 4.1 Toplam katı madde (TKM) başlangıç ve çıkış değerleri

Reaktör	TKM (gr) (Başlangıç)	TKM (gr) (Çıkış)
SI_0	17.27	3.2716
SI_{10}	18.17	3.3094
SI_{20}	19.08	3.2114
SI_{30}	19.985	3.0841
SI_{50}	21.805	3.1126

Çizelge 4.2 Uçucu katı madde (UKM) başlangıç ve çıkış değerleri

Reaktör	UKM (gr) (Başlangıç)	UKM (gr) (Çıkış)
SI_0	15	2.3504
SI_{10}	15	2.4045
SI_{20}	15	2.2753
SI_{30}	15	2.1992
SI_{50}	15	1.9750

Orhorhoro vd. (2017), yapmış oldukları çalışmada farklı toplam katı madde ve uçucu katı madde oranlarına sahip sekiz farklı substrat örneği kullanmışlardır. Örnekleri

su sümbülü, atık su, domuz gübresi, inek gübresi, mısır koçanı, patates kabuğu, ananas kabuğu, pirinç artıkları, pbirlikteal kabuğu, tatlı patates kabuğu, fasulye artıkları, muz kabuğu ve sebzeler gibi çeşitli malzemelerden elde etmişlerdir. Her örnekte 10 kg substrat kullanılmış ve deney 36-37°C mezofilik sıcaklık aralığında, 6.9-7.4 pH aralığında ve 33 günlük hidrolik bekleme süresi (HRT) ile gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada substratlardan elde edilen biyogaz veriminin, %91.1 optimum uçucu katı madde (2.88 kg) seviyesine kadar artmakta, bu seviyenin altında ve üstünde düştüğünü bildirmişlerdir. Optimum seviyede, maksimum biyogaz verimi sağlanırken (2.88 kg), diğer seviyelerde sırasıyla 1.01 kg (%23.6), 2.01 kg (%60.75), 2.55 kg (%84.72), 2.41 kg (%68.0), 2.35 kg (%67.67), 1.85 kg (%59.23) ve 1.45 kg (%25.39) biyogaz elde etmişlerdir. Sonuç olarak optimum kümülatif biyogaz üretimi bu % TKM konsantrasyonunda elde edildiğinden, çürütücülerin %10.16 toplam katı madde ile çalıştırılması gerektiğini bildirmişlerdir.

Maamri ve Amrani (2014), yapmış oldukları çalışmada atık aktif çamurun anaerobik sindirimini deneysel olarak incelemişlerdir. Atık aktif çamur, sığır gübresi aşılması ile, 12.02, 17.58, 23.28, 26.75 ve 35.2 g/L toplam katı madde konsantrasyonlarında termofilik sıcaklıklarda (55°C) 15 günlük bekleme süresi boyunca bir partikül sindiricisinde anaerobik olarak sindirimini gerçekleştirmişlerdir. Sonuçların, biyogaz üretim potansiyelinin ve biyogaz üretim hızının artan toplam katı madde konsantrasyonu ile birlikte arttığını ifade etmişlerdir. Toplam katı madde konsantrasyonu 12.02, 17.58, 23.28, 26.75 ve 35.2 g/L' deki maksimum biyogaz verimlerini sırasıyla 0.186, 0.189, 0.93, 0.213 ve 0.231 L/g UKM olarak elde ettiklerini ve 35.8 g/L UKM konsantrasyonundaki sindirimin en iyi sonuçları verdiğini bildirmişlerdir.

In vd. (2010), yapmış oldukları çalışmada biyogaz verimine toplam katı madde içeriğinin etkisini analiz etmişlerdir. Çalışmada 400 ml' lik biyoreaktörler kullanmışlardır ve her bir biyoreaktöre 100 g taze sığır gübresi ve sabit 50 ml rumen sıvısı ile farklı hacimlerde şebeke suyu karıştırarak altı farklı %2.6, %4.6, %6.2, %7.4, %9.2, %12.3 ve %18.4 toplam katı madde (TKM) içeriği elde etmişlerdir. Çalışma sonucunda biyogaz üretimi için en iyi performansın sırasıyla %7.4 ve %9.2 toplam katı maddeye sahip sindiricilerde olduğunu ve bunların 90 günlük gözlem sonrasında sırasıyla 184.09 ve 186.28 ml/ gr UKM biyogaz verimi sağladıklarını bildirmişlerdir.

Ayrıca diğerk TKM içerikleri %2.6, %4.6, %6.2, %12.3 ve %18.4 olan biyoreaktörlerin sırasıyla 115.78, 122.33, 172.34, 137.99 ve 54.87 mL/gr UKM biyogaz verimi verdiğini bildirmişlerdir.

4.3 Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı (ÇKOİ) Değerleri

ÇKOİ konsantrasyonu sağlıklı bir reaktör sisteminin önemli bir göstergesidir. Çünkü atık sudaki fazla ÇKOİ'nin varlığı, organik substratın etkili bir şekilde metan ve karbondioksit'e dönüştürülmediğini gösterir. Sağlıksız bir reaktör sistemi için ÇKOİ seviyeleri genellikle son derece yüksektir ancak kesin eşik seviyeleri aynı zamanda pH'a, sıcaklığa, amonyak miktarına ve toksik metallerin konsantrasyonları gibi diğerk inhibitörlerin varlığına da bağlıdır (White, 2011).

KOİ, atık sudaki organik maddelerin biyolojik olarak ayrışabilirliğini ve oksitlenebilme kapasitesini belirlemek için kullanılan bir parametredir (Şenol vd., 2020).

Tuncay (2022), rumen içeriğı ve sığır gübresi ile yapmış olduğu çalışmasında SG₁₀₀, SG₂₅ ve SG₀ biyoreaktörlerinde sırasıyla 11.30, 49.77, 53.21 mg ÇKOİ/g UKM üretimi elde ettiğini ve en yüksek kümülatif biyogaz üretim verimlerine paralel olarak SG₅₀ ve SG₇₅ biyoreaktörlerinde ise 45.72 ve 23.98 mg ÇKOİ/g UKM giderimi olduğunu bildirmiştir.

Çalışmada uygulanan karışım oranlarının çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacının üretimi ve tüketiminde etkili olduğu görülmüştür. Sİ₃₀, Sİ₂₀, Sİ₁₀ ve Sİ₀ biyoreaktörlerinde giriş ÇKOİ değerlerine göre çıkış ÇKOİ değerleri artış göstermiş ve sırasıyla artış değerleri 80.05 mg ÇKOİ/g UKM, 111.07 mg ÇKOİ/g UKM, 154.41 mg ÇKOİ/g UKM ve 293.94 mg ÇKOİ/g UKM olmuştur. Yalnızca Sİ₅₀ biyoreaktöründe 47.2 mg ÇKOİ/g UKM giderimi olmuştur. Başlangıç ve çıkış numunelerine ait çözünmüş KOİ değerleri Çizelge 4.3'de sunulmuştur.

Çizelge 4.3 Çözünmüş oksijen ihtiyacı (çKOİ) başlangıç ve çıkış değerleri

Reaktör	çKOİ (mg/l) (Başlangıç)	çKOİ (mg/l) (Çıkış)
SI_0	4355	8764.20 $\pm$ 272.09469
SI_{10}	5975.2	8291.40 $\pm$ 384.10040
SI_{20}	6929.5	8595.55 $\pm$ 89.59043
SI_{30}	7474.2	8675.00 $\pm$ 46.95189
SI_{50}	9105.4	8397.40 $\pm$ 371.08964

$\pm$ = standart sapma

Substratlarda bulunan lignoselülozik yapı suda çözünmez. Fakat çKOİ' de görülen artış lignoselülozik yapının biyolojik olarak dönüşümü sonucu olmaktadır. Bu kapsamda SI_{30} , SI_{20} , SI_{10} ve SI_0 biyoreaktörlerinde giriş çKOİ değerlerinin çıkışta artış göstermesinin sebebi lignoselülozik yapının biyolojik parçalanmasıdır. SI_{50} biyoreaktöründe ise elde edilen giderim metanojenlerin yüksek faaliyet göstermesi sonucu çKOİ miktarının tüketildiğini göstermektedir (Tuncay, 2022).

Kaya ve Bilgin (2022), patates kabuklarını kullanarak yapmış oldukları biyogaz üretimi çalışmasında KOİ giriş değerlerini sırasıyla 15385 mg/l, 13600 mg/l, 13692 mg/l ve 14154 mg/l olarak bulmuşlardır.

Dindar ve Yılmaz (2022), atık aktif çamurda biyogaz üretiminin artırılmasına termal ve kimyasal dezentegrasyonun etkisini incelemek için yapmış oldukları çalışmada 100°, 130° ve 150°C'de 60 dakikalık termal hidrolizden sonra çamurdaki çözünür KOİ konsantrasyonları sırasıyla 1233, 1821 ve 2434 mg/L olarak tespit ettiklerini bildirmişlerdir.

Kara ve Şenol (2022), sığır gübresi ile yaptıkları bir çalışmada sığır gübresinin anaerobik sindirimden önceki çKOİ değerini 988 mg/l, anaerobik sindirimden sonra ise 229 mg/l olarak bulduklarını bildirmişlerdir.

Ripoll vd. (2020), çalışmalarında, kentsel arıtma çamurunun ve etanol fermantasyonu atık suyunun birlikte çürütülmesi araştırılmış ve metan potansiyelinin %30'a kadar arttığı tespit edilmiştir. Bu substratların birlikte çürütülmesi, aynı zamanda biyobozunurluklarını da %8'e kadar artırmıştır. Bu durum, anaerobik proseste daha kolay parçalanabilen malzemelerin kullanılmasıyla tüketim hızının artmasıyla da doğrulanmıştır.

Toprak vd. (2019), kâğıt endüstrisi atıksuyunun anaerobik olarak arıtılıp biyometan elde edilmesi için bir çalışma yapmışlardır. İlk aşamada, atıksuyun biyolojik olarak parçalanabilirliğini aerobik sıralı reaktör sistemi kullanılarak test etmişlerdir. 48 saat sonunda, atıksuyunun giriş KOİ değeri ile çıkış KOİ değeri karşılaştırılmış ve atıksuyun %96 oranında biyolojik olarak parçalanabilir olduğunu belirtmişlerdir. İkinci aşamada, atıksuyun farklı KOİ konsantrasyonlarında anaerobik olarak arıtılmasını ve biyometan üretimini incelemişlerdir. Bu amaçla, 5x10 matrisinde toplamda 50 reaktöre farklı KOİ konsantrasyonlarını vermişlerdir. Reaktörleri, aynı koşullarda (sıcaklık, pH, alkalinite, aşı vb.) çalıştırmışlardır. Teorik olarak, 1 gram KOİ için 0.39 L metan gazı üretiminin mümkün olduğunu bildirmişlerdir. Deneyler sonucunda en yüksek KOİ değerini 3270 mg/L, en düşük KOİ değerini ise 408,7 mg/L olarak bulduklarını ve tüm deneylerde biyogaz üretimi gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Ayrıca biyogaz hacminin, KOİ konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak arttığını ve en yüksek biyogaz hacmini 371,2 mL, en düşük biyogaz hacmini ise 104,4 mL olduğunu bildirmişlerdir.

Anaerobik sindirim sürecinde biyogaz üretimi dört farklı aşamada gerçekleşmektedir. Birinci aşama olan hidroliz aşaması reaktörün besin kullanma hızını belirleyen aşamadır ve hız sınırlayıcı olarak adlandırılabilir. Çalışmadaki giriş çKOİ değerlerine bakıldığında Sİ_{50} biyoreaktöründe en yüksek miktarda bulunduğu görülmektedir. Bu değer Sİ_{50} biyoreaktörünün besin miktarı açısından zengin ve mikroorganizmalar tarafından daha kullanılabilir olduğunu göstermektedir. Biyolojik olarak hızlı ayrışabilir yüksek çKOİ içeriği nedeniyle Sİ_{50} biyoreaktöründe diğer karışımlara göre yüksek biyogaz verim artışı görülmüştür. Sİ_{50} biyoreaktöründeki bu verim, diğer dört karışımda hız sınırlayıcı basamağın hidroliz olduğu ancak Sİ_{50} karışımında metanojen aktivitesinin çürütme hızını belirlediği şeklinde açıklanabilir.

4.4 pH Değerleri

Hidroliz aşamasındaki bakteriler ve asit üreten bakteriler için pH aralığının 5.2-6.3 arasında olması uygunken asetik asit üreten bakteriler ve metanojenik arkeler için uygun pH aralığı 6.5-8 arasında olmalıdır. Biyogaz üretim süreci incelendiğinde asit üreten bakterilerin metan üreten bakterilerden daha hızlı çoğaldığı gözlenir. Bunun sonucunda ortamda asit üretimi artar ve metan üreten bakterilerin aktivitesini

düşürebilir. Bu nedenle sistemin pH değeri devamlı kontrol edilmelidir. Genellikle normal bir üretim sürecinde pH değeri 7 civarındadır (Çelikkaya, 2016; Akbay, 2022). pH değerinin düşmesi biyoreaktörde asit birikimi olduğunu gösterebilmektedir (Ostrem ve Themelis, 2004; Tuncay, 2022).

Toprak vd. (2019), kâğıt endüstrisi atık suyunun anaerobik olarak arıtılıp biyometan elde edilmesi üzerine yaptıkları çalışmada atık suyun pH değerini 6.57 olarak analiz ettiklerini bildirmişlerdir.

Yonathan vd. (2013), su sümbülünü kullanarak biyogaz üretimi yaptıkları çalışmada pH değerinin 4-7 aralığında olmasının biyogaz üretimini arttıracaklarını, pH değerinin 8 olması durumunda ise azaltacaklarını bildirmişlerdir. Ayrıca en yüksek biyogaz verimini 1162.97 ml ile pH değerinin 7 olduğu durumda elde ettiklerini belirtmişlerdir.

Jayaraj vd. (2014), yapmış oldukları çalışmada, pH'ın biyogaz verimi üzerindeki etkisini, pH 5, 6, 7, 8 ve 9' da tutulan beş laboratuvar ölçekli biyoreaktörde deneysel olarak analiz etmişlerdir. Reaktörleri, 30 günlük bir hidrolik tutma süresi ile mezofilik sıcaklık koşullarında çalıştırmışlardır. Günlük biyogaz üretimini, kümülatif biyogaz üretimini, metan ve karbondioksit bileşimini ölçmüşlerdir. Sonuç olarak, pH 7'deki substrat için diğer pH değerlerine kıyasla biyogaz veriminin ve ayrışma verimliliğinin önemli ölçüde daha yüksek olduğunu ve pH 7 ile üretilen biyogazdaki metan ve karbondioksit bileşiminin sırasıyla %60,8 ve %36,3 olduğunu bildirmişlerdir.

Budiyono vd. (2013) yapmış oldukları çalışmada azot kaynağı eklenmesinin ve pH kontrolünün biyogaz üretime etkisini incelemişlerdir. Optimum pH değerinin belirlenmesi için biyoetanol atık suyu ve rumen sıvısı ilk pH 6,0; 7,0 ve 8,0 olacak şekilde sindiricilere beslenmişlerdir. Giriş KOİ:N oranı (üre olarak) kontrol örneğine kıyasla 700:7 olarak kullanmışlardır. Sonuç olarak, ilk pH 7,0'ın toplam biyogaz 3,81 mL/g KOİ ile en yüksek biyogaz üretimini verdiğini bildirmişlerdir.

Çizelge 4.4 pH başlangıç ve çıkış değerleri

Reaktör	pH (Başlangıç)	pH(Çıkış)
SI_0	8.35	5.395
SI_{10}	8.46	5.485
SI_{20}	8.5	5.715
SI_{30}	8.5	5.975
SI_{50}	8.45	7.83

Çalışmada elde edilen başlangıç ve çıkış pH değerleri Çizelge 4.4' de gösterilmiştir. Çizelge incelendiğinde biyoreaktörlerin başlangıç pH değerlerinin literatüre uygun olduğu görülmüştür. Ancak çıkış pH değerleri SI_{30} , SI_{20} , SI_{10} ve SI_0 biyoreaktörlerinde oldukça düşerek sırasıyla 5.975, 5.715, 5.485 ve 5.395 olarak görülmüştür. Bu değerler asit üreten bakterilerin metanojenlerden daha hızlı çoğaldığını ve metan üreten bakterilerin verimini düşürdüğünü göstermektedir. SI_{50} biyoreaktörünün ise 7.83 pH değeri ile literatüre uygun bir değerde olduğu görülmüştür. Bu değer SI_{50} biyoreaktörünün metanojenlerinin verimli çalıştığını ve asit birikmesi olmadığını göstermektedir.

4.5 Karbon/Azot Miktarları

C/N oranı, bir atıktaki karbon ve azot miktarlarının oranını gösteren bir değerdir. Anaerobik mikroorganizmalar, enerji üretmek için karbonu kullanırken, azotu hücre yapılarını oluşturmak için kullanırlar. Bu nedenle, C/N oranı anaerobik sindirimde önemli bir faktördür. Araştırmalara göre, C/N oranı arttıkça biyogaz üretimi azalmaktadır. Anaerobik mikroorganizmalar, karbonu azottan 20-35 kat daha hızlı kullanırlar. Bu nedenle, C/N oranı yüksek olan atıklarda, karbonun çoğu azottan önce kullanılır. Bu durumda, karbonun azottan fazla olması nedeniyle uçucu yağ asitleri birikebilir. Uçucu yağ asitleri, pH değerini düşürür. pH değeri 6'nın altına düştüğünde, anaerobik mikroorganizmalar aktivitelerini kaybedebilirler. Bu nedenle, anaerobik fermentasyonda C/N oranı aralığı çok önemlidir. C/N oranı 10/1 ile 25/1 arasında olması ideal kabul edilir. Bu aralıkta, karbon ve azot miktarları dengelidir ve uçucu yağ asitleri birikmez (Şenol vd., 2020).

Fardous vd. (2020), inek idrarının biyogaz üretimi üzerindeki etkisini araştırmak için yaptıkları çalışma sonucunda karışımların çıkış C/N oranlarının 19.8, 4.7, 6.5, 11.1, 12.1 ve 14.0 olduğunu bildirmişlerdir.

Siddiqui vd. (2011), mezofilik koşullar altında, farklı endüstriyel yemek atıkları ve aş (kanalizasyon çamuru ve atık aktif çamur) kullanarak kesikli biyoreaktörler ile yaptıkları çalışmalarında anaerobik çürütücüler için ideal karbon/azot oranlarının, 9 ila 30 arasında olduğunu bildirmişlerdir.

Şenol vd. (2020), elma posası, pbirlikteal posası ve tavuk gübresi kullanarak yapmış oldukları on farklı karışımın biyogaz potansiyellerini incelemişlerdir. Bu karışımların C/N oranlarını sırasıyla 67.10, 59.10, 13.60, 46.60, 51.72, 49.72, 38.35, 45.67, 54.18 ve 27.83 olduğunu ve en yüksek gaz verimini C/N oranının 27.83 olduğu biyoreaktörden 215 ml/ gr UKM olarak elde ettiklerini bildirmişlerdir.

Cerón-Vivas vd. (2019), yapmış oldukları çalışmada, anaerobik reaktöre pH ve C/N oranının kurum atık suyundan elde edilen metan verimine olan etkisini araştırmışlardır. Farklı pH değerleri (6.9, 7.5 ve 9.0) ve C/N oranları (4.9, 8.2 ve 14.2) değerlendiren 32 faktöriyel deney tasarımı kullanmışlardır. Sonuçların, yüksek C/N oranı ile metan veriminin arttığını ve maksimum biyometan potansiyeli, pH 7.5 ve C/N oranı 8.2 ile 318 L CH₄/kg UKM olarak elde ettiklerini; ancak C/N oranı 14.2 ile daha yüksek KOİ giderimi ve metan üretim hızı gözlemlediklerini bildirmişlerdir.

Çizelge 4.5 Karbon/azot (C/N) başlangıç ve çıkış oranları

Reaktör	C/N Oranı (Başlangıç)	C/N Oranı (Çıkış)
SI ₀	25.5278	21.8643 ± 3.26860
SI ₁₀	16.2452	19.9910 ± 1.83735
SI ₂₀	12.1481	22.5605 ± 3.00294
SI ₃₀	9.763	22.4405 ± 0.54164
SI ₅₀	7.6077	25.1312 ± 2.15194

± = standart sapma

SI₀, SI₁₀, SI₂₀, SI₃₀, SI₅₀ biyoreaktörlerinin başlangıç C/N oranlarına bakıldığında sırasıyla 25.5278, 16.2452, 12.1481, 9.763 ve 7.6077 olduğu görülmektedir. Çıkışta ise SI₀ biyoreaktörü %14'lük bir giderim yaparak C/N oranını 21.8643 değerine düşürmüştür. Buna karşın SI₁₀, SI₂₀, SI₃₀, SI₅₀ biyoreaktörlerinin C/N oranları çıkışta

artış göstererek sırasıyla 19.9910, 22.5605, 22.4405 ve 25.1312 olmuştur ve en yüksek artış SI_{50} biyoreaktöründe gerçekleşmiştir. SI_{50} biyoreaktörünün giriş C/N oranının literatürde belirtilen değerlerin altında olduğu görülmektedir. Ancak gaz verimi en fazla SI_{50} biyoreaktöründe gerçekleşmiştir ve SI_{50} biyoreaktörü C/N oranını çıkışta ideal değere yükseltmiştir. Bu çalışmadaki C/N oranlarının literatürde belirtilen değerlere uygun olduğu görülmektedir.

4.6 Uçucu Yağ Asitleri (UYA) Miktarları

Uçucu yağ asitleri biyolojik süreçler yoluyla metana dönüştürülen organik materyallerin anaerobik fermentasyonu sırasında oluşan ara ürünlerdir. Bu nedenle, bir reaktör içinde aşırı UYA konsantrasyonlarının varlığı, asit oluşturan bakteriler ile asit tüketen metanojenler arasındaki ilişkinin dengeli olup olmadığının önemli bir göstergesidir. Sağlıklı çalışan bir anaerobik sistem için, atık sudaki UYA konsantrasyon aralıkları genellikle asetik asit olarak < 250 mg/L'dir. Asitojenler ve metanojenler arasındaki simbiyotik ilişki, ağır metallerden kaynaklanan toksisite, besin eksikliği veya substratın aşırı yüklenmesi nedeniyle dengesiz hale gelirse, UYA'nın aşırı birikmesi meydana gelir ve bu da daha sonra pH değerinde bir düşüşe ve sonunda reaktör arızasına neden olur. UYA'nın toplam konsantrasyonu 3000 mg/L'yi aştığında veya propiyonik asit konsantrasyonu 300 mg/L'nin üzerine çıktığında, anaerobik sindirim sürecinin inhibisyonu gerçekleşebilir. Anaerobik sindirim işlemi sırasında genellikle mevcut olan en baskın UYA'leri, mg/L olarak rapor edilen asetik asit ($C_2H_4O_2$), propiyonik asit ($C_3H_6O_2$) ve bütirik asittir ($C_4H_8O_2$). Bu bireysel UYA konsantrasyonlarının belirlenmesi de faydalıdır, çünkü asetik asit gibi düşük karbon asitlerinden bütirik asite geçiş, reaktör kararsızlığının bir göstergesi olabilir (White, 2011).

Xu vd. (2014), mutfak atıklarını kullanarak yapmış oldukları çalışmada asetik asit konsantrasyonunun beş grupta da artan bir eğilim gösterdiğini ve organik yük arttıkça birikim oranının yükseldiğini belirtmişlerdir. Asetik asit konsantrasyonlarını sırasıyla 0,1 g/L, 2,8 g/L, 8,1 g/L, 11,3 g/L, 17,9 g/L ve 17,2 g/L olarak bulmuşlardır. Organik yüklerin artmasıyla birlikte asetat kullanan metanogenezin yoğun bir şekilde baskılandığını bildirmişlerdir. Katı hal anaerobik sindirim modunun ve termofilik

sindirim koşullarında (55°C), reaksiyon sisteminde UYA 'nın düzensiz birikmesine yol açtığını ve bu durumun organik yük arttıkça daha da yoğunlaştığını belirtmişlerdir. Biyogaz üretim hızının, her grupta UYA konsantrasyonu sırasıyla 6,8 g/L, 5,8 g/L, 6,8 g/L ve 6,9 g/L' ye ulaştığında keskin bir şekilde düştüğünü bildirmişlerdir. Bu kapsamda metan oluşturuıcı aktivitelerin 5,8 g/L - 6,9 g/L UYA konsantrasyonunda tamamen baskılandığını bildirmişlerdir.

Anaerobik fermantasyonun verimli şekilde çalışabilmesi için uçucu yağ asitlerinin, özellikle asetik asitin konsantrasyonunun 2.000 mg/L'nin altında bulunması gerekmektedir (Tuncay, 2022).

Tampio vd. (2018), yapmış oldukları çalışmada, anaerobik biyogaz tesisi aşılmasını kullanarak gıda atığının ve inek gübresinin biyogaz ve UYA üretimini değerlendirmeyi amaçlamışlardır. Her iki biyokütleyi de kimyasal ve mikrobiyal analizlerle değerlendirilirken, özdeş grup ölçekli laboratuvar koşullarında biyogaz ve UYA üretimini incelemişlerdir. Sonuç olarak, gıda atığı ve inek gübresinin hem UYA hem de biyogaz işlemlerinde farklı kimyasal performanslar ve mikrobiyal dinamiklere sahip olduğunu göstermişlerdir. Alt katman olarak gıda atığının, özellikleri (pH, organik bileşim, mikrobiyal topluluklar) nedeniyle her iki işlemde de daha yüksek verim sağladığını (435 ml CH₄/g UKM_{fed} ve 434 mg UYA/g UKM_{fed}) ve bu nedenle yüksek inek gübresi hacminin onu UYA ve biyogaz üretimi için de uygun bir alt katman haline getirdiğini bildirmişlerdir.

Begum vd. (2018), yapmış oldukları çalışmada pH 5.5' teki asidojenik reaktörlerde UYA sırasının asetik asit, ardından formik, bütirik ve propionik asit olduğunu belirtmişlerdir. Asetik asitin pH 5.5' te baskın olduğunu ve sırasıyla 2000mg/L, 1080mg/L, 398mg/L ve 198mg/L olarak bulduklarını bildirmişlerdir. UYA üretimi reaktörlerde arttıkça, pH değerinin daha sonra 5.5' ten 5.0' a düşmüş olmasını ve bunun da asidojenleri metabolik hızı artırmaya ve karışık asit fermantasyonunu iyileştirmeye teşvik etmesinden kaynaklanıyor olabileceğini bildirmişlerdir. Ayrıca pH 5,5' te optimal baskın uçucu yağ asidi asetik asit iken, pH 5,5; 6,0 ve 10-11' de bütirik asit olduğunu belirtmişlerdir.

Çizelge 4.6 Uçucu yağ asitleri çıkış değerleri

Reaktör	Uçucu yağ asitleri (UYA)			
	Asetik asit (mg/l)	Propiyonik asit (mg/l)	Bütirik asit (mg/l)	Valerik asit (mg/l)
SI_0	7280.02±139.39	1978.39±416.70	1027.08±193.52	124.46±44.42
SI_{10}	6338.93±49.29	2675.13±131.75	994.81±21.02582	83.8475±12.08
SI_{20}	6687.25±168.98	2919.44±318.67	973.24±169.82	113.90±50.74
SI_{30}	6137.81±162.73	3433.28±70.59	861.08±38.63	88.98±48.01
SI_{50}	1615.46±506.35	1910.16±142.52	2.55±3.61	11.95±16.91

± = standart sapma

Biyoreaktörlerin uçucu yağ asitleri çıkış değerleri çizelge 4.6' da verilmiştir. Çizelge incelendiğinde SI_0 , SI_{10} , SI_{20} , SI_{30} biyoreaktörlerinde asetik asit miktarının literatürde belirtilen ideal değerlerden çok yüksek olduğu ve bu biyoreaktörlerde asetik asit birikiminin olduğu görülmektedir. Bu birikim ise metanojenleri inhibe ederek gaz üretimini durdurabilmektedir. SI_{50} biyoreaktöründe ise en düşük asetik asit miktarının 1615.46 mg/l olduğu görülmektedir. Bu değer SI_{50} biyoreaktörünün sağlıklı çalıştığını herhangi bir asit birikimi olmadığını göstermektedir.

4.7 Lignoselülozik İçeriğin Giderim Değerleri

Biyokütle alındığı kaynağa göre %65-75 arasında karbonhidrat yapılı polimerler ve %18-35 arasında lignin ve %4-10 arasında organik ekstraktif maddeler ve inorganik maddeler içermektedir. Selüloz bitki hücrelerinin hücre duvarında bulunmaktadır. Polimerik selüloz yapısı, piranoz olarak da bilinen altı karbonlu bir yapıya sahiptir. Her bir piranoz halkasındaki üç hidroksil grubu, birbiri ile etkileşime girerek, selülozun kristal yapılı, mekanik olarak dayanıklı olmasını sağlayan hidrojen bağları oluşturmaktadır. Hemiselüloz selüloz liflerini çevreleyerek selüloz ile lignin arasındaki bağlantıyı oluşturmaktadır. Selüloza göre hidroliz direnci düşüktür. Lignin ise liflerin dış tabakasında bulunmaktadır. Yapısal sertliği sağlayan ve polisakkarit lifleri bir arada tutan esas yapıdır. Lignoselülozik substratlarda %40 oranlarında lignin bulunmaktadır (Yılmaz, 2018).

Moretta vd. (2022), yapmış oldukları çalışmada sığır gübresinin çıkış lignin miktarını %10.171, selüloz miktarını %15.364, hemiselüloz miktarını %12.484 olarak bulduklarını bildirmişlerdir.

Kara ve Şenol (2022), sığır gübresi ile yaptıkları bir çalışmada sığır gübresinin anaerobik sindirimden sonraki lignin miktarını %12.5, selüloz miktarını %15.5 ve hemiselüloz miktarını %14.7 olarak bulduklarını bildirmişlerdir.

Çakır vd. (2023), yapmış oldukları çalışmada, sığır gübresinin mezofilik koşullar altında kesikli reaktörlerde anaerobik sindirim sonucu biyogaz ve metan verimini incelemişlerdir. Sığır gübresinde, anaerobik sindirim öncesi selüloz miktarı % 22.85, hemiselüloz miktarı % 18.11, lignin miktarı % 10.99 olarak toplamda lignoselülozik oran %51,95 iken, anaerobik sindirim sonrası selüloz miktarı % 40.55, hemiselüloz miktarı % 32.4, lignin miktarı % 17.4 olarak toplamda %90,4'e yükseldiğini bildirmişlerdir. Bu artışın anaerobik sindirim işlemi sırasında suda çözünen organik maddelerin başarılı bir şekilde parçalandığından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Ayrıca sığır gübresindeki lignoselülozik bileşenlerin, yemlerden kaynaklı olarak farklılıklar gösterebileceğini bildirmişlerdir.

Çizelge 4.7 Hemiselüloz başlangıç ve çıkış miktarları

Reaktör	Hemiselüloz (%) (Başlangıç)	Hemiselüloz (%) (Çıkış)
SI_0	21.147	10.6337 ± 4.845
SI_{10}	21.225	7.8369 ± 5.392
SI_{20}	23.306	11.8204 ± 0.122
SI_{30}	18.221	8.3067 ± 4.506
SI_{50}	15.946	5.6547 ± 2.239

± = standart sapma

Çizelge 4.8 Selüloz başlangıç ve çıkış miktarları

Reaktör	Selüloz (%) (Başlangıç)	Selüloz (%) (Çıkış)
Sİ_0	33.035 ± 2.070	15.288 ± 5.058
Sİ_{10}	28.887 ± 0.443	18.213 ± 3.639
Sİ_{20}	23.045 ± 1.220	13.825 ± 1.774
Sİ_{30}	22.939 ± 1.488	15.272 ± 1.188
Sİ_{50}	17.144 ± 2.472	15.383 ± 0.163

$\pm$ = standart sapma

Çizelge 4.9 Lignin başlangıç ve çıkış miktarları

Reaktör	Lignin (%) (Başlangıç)	Lignin (%) (Çıkış)
Sİ_0	14.845 ± 0.420	16.901 ± 1.989
Sİ_{10}	17.725 ± 0.905	18.474 ± 1.175
Sİ_{20}	17.065 ± 2.978	19.125 ± 2.391
Sİ_{30}	18.259 ± 1.485	20.140 ± 0.018
Sİ_{50}	19.251 ± 0.690	19.394 ± 0.124

$\pm$ = standart sapma

Biyoreaktörlerin hemiselüloz, selüloz ve lignin başlangıç ve çıkış değerleri sırasıyla Çizelge 4.7, 4.8 ve 4.9’ da sunulmuştur. Sİ_0 , Sİ_{10} , Sİ_{20} , Sİ_{30} , Sİ_{50} biyoreaktörlerinde hemiselüloz giderimleri sırasıyla %49, %63, %49, %54 ve %64 olduğu görülmüştür. En yüksek hemiselüloz giderimi Sİ_{50} ve Sİ_{10} biyoreaktörlerinde gözlenmiştir. Selüloz giderimleri Sİ_0 , Sİ_{10} , Sİ_{20} , Sİ_{30} , Sİ_{50} biyoreaktörlerinde sırasıyla %54, %36, %40, %33 ve %10 olarak belirlenmiştir. Giderimler incelendiğinde en yüksek selüloz giderimi Sİ_0 biyoreaktöründe, en az selüloz giderimi ise Sİ_{50} biyoreaktöründe gözlenmiştir. Lignin miktarlarında ise başlangıç değerlerine göre çıkışta artış olduğu görülmüştür. Sİ_0 , Sİ_{10} , Sİ_{20} , Sİ_{30} , Sİ_{50} biyoreaktörlerinde lignin artışı sırasıyla %13, %4, %12, %10 ve %0.74 olmuştur. En az artış Sİ_{50} biyoreaktöründe, en fazla artış ise Sİ_0 biyoreaktöründe olduğu gözlenmiştir. Çalışmada elde edilen lignoselülozik giderimlerin literatüre uygun olduğu görülmüştür.

4.8 Alkalinite Değerleri

CaCO_3 olarak ifade edilen bikarbonat alkalinitesi değerinin 2.500 mg/l' den yüksek olması çürütücü stabilitesine yardımcı olmaktadır. Bu özellikle lipit içeriği yüksek substratlar için önemlidir. Çünkü lipitler uçucu yağ asitlerine hidrolize edilir ve bunların birikmesi metanojenler için toksik etki yapmaktadır. Tamponlama maddesi olarak görev yapmak ve organik asit konsantrasyonlarını daha iyi kontrol etmek için hem laboratuvar hem de tam ölçekli çürütücülere sıklıkla sodyum bikarbonat veya kireç eklenir (White, 2011).

Li vd. (2020), oluklu mukavva, ofis kağıdı, temizlik kağıdı ve dergi kağıdı olmak üzere dört tür tipik kağıdı kullanarak yapmış oldukları çalışmada ofis kağıdı için alkalinite değerinin 1300 mg CaCO_3 /l olduğunu bildirmiştir.

Toprak vd. (2019), kâğıt endüstrisi atık suyunun anaerobik olarak arıtılıp biyometan elde edilmesi üzerine yaptıkları çalışmada atık suyun alkalinite değerini 1000 mg CaCO_3 /L olarak belirlediklerini bildirmişlerdir.

Çizelge 4.10 Alkalinite başlangıç ve çıkış değerleri

Reaktör	Alkalinite (Başlangıç)		Alkalinite (Çıkış)	
	OH (mmol/l)	CaCO_3 (mg/l)	OH (mmol/l)	CaCO_3 (mg/l)
SI_0	13.7	692.8	19.2	972
SI_{10}	14.6	739.1	20.7	1065.6
SI_{20}	17.6	891.5	26.2	1325.7
SI_{30}	17.6	887.7	33.7	1703.1
SI_{50}	16.4	827.5	32	1616.8

Çalışmanın başlangıç ve çıkış alkalinite değerleri Çizelge 4.10' da verilmiştir. Değerler incelendiğinde alkalinite miktarında artış olduğu ve CaCO_3 değerlerinde girişe göre SI_0 , SI_{10} , SI_{20} , SI_{30} , SI_{50} biyoreaktörlerinde sırasıyla 279.2 mg/l, 326.55 mg/l, 434.2 mg/l, 815.35 mg/l ve 789.3 mg/l artış olduğu ve alkalinite sonuçlarının literatürde belirtilen sonuçlara uygun olduğu görülmektedir.

4.9 Amonyum Değerleri

Syaichurrozi ve Sumardiono (2013), fermentasyon sırasında protein ve ürenin ayrışarak amonyak (NH_3) veya amonyum (NH_4^+) oluşturduğunu ve biyogaz üretiminde rol oynayan bakterilerin, azot kaynağı olarak amonyak ya da amonyumu kullandıklarını bildirmişlerdir. Ancak, bunların fazla miktarda bulunmasının bakterilerin büyümesi için inhibisyon etki yaratabileceğini ve 80 mg/L amonyak konsantrasyonun başlangıç inhibisyonu, 150 mg/L'nin ise bakteriler için toksik olduğunu bildirmişlerdir. Buna karşılık, amonyum konsantrasyonunun 1500-10.000 mg/L aralığının başlangıç inhibisyonu, 30.000 mg/L'nin ise toksik düzeyi olduğunu belirtmişlerdir. Amonyak ve amonyumun bileşiminin, substratın pH değerine bağlı olduğunu ve amonyağın, amonyumdan daha toksik olduğunu belirtmişlerdir.

Alburquerque vd. (2019), yapmış oldukları çalışmada $\text{NH}_4\text{-N}$ değerini sığır gübresinde en yüksek 14 mg/l, en düşük 1.1 mg/l, atık çamurunda ise $\text{NH}_4\text{-N}$ değerini en yüksek 7.5 mg/l, en düşük 1.3 mg/l olarak bulmuşlardır.

Biyoreaktördeki amonyum miktarı 50-200 mg/l aralığında olduğunda mikroorganizmaların gelişmesini sağlarken 1500 mg/l amonyum mikroorganizmalar üzerinde toksik bir etki yapabilmektedir (Şenol vd, 2017).

Harirchi vd. (2022), amonyum azot konsantrasyonunun 1.7-14 g/l'ye yükseltilmesinin metan verimini %50 oranında azaltabileceğini bildirmişlerdir.

Töre (2020), yapmış olduğu çalışmada 15, 25 ve 35°C' lik sıcaklıklar için biyogaz çamurunda amonyum azotu değerlerini girişte sırasıyla 351 mg/l, 346 mg/l ve 349 mg/l olarak, çıkışta 15 ve 25°C için 212 mg/l, 35°C için 211 mg/l olarak belirtmiştir. Amonyum azotu giderim miktarları ise sırasıyla %39.6, %39 ve %39.5 olarak bildirmiştir.

Çizelge 4.11 Amonyum başlangıç ve çıkış değerleri

Reaktör	Amonyum (Başlangıç)		Amonyum (Çıkış)	
	NH ₄ -N (mg/l)	NH ₄ (mg/l)	NH ₄ -N(mg/l)	NH ₄ (mg/l)
Sİ ₀	29.8	38.4	26.4	34
Sİ ₁₀	25.4	32.7	7.45	9.6
Sİ ₂₀	17.9	23	3.3	4.25
Sİ ₃₀	11.3	11.6	1.75	2.3
Sİ ₅₀	8.2	10.6	2.3	2.95

Biyoreaktörlerin başlangıç ve çıkış amonyum değerleri Çizelge 4.11’ de gösterilmiştir. NH₄-N değerleri Sİ₀, Sİ₁₀, Sİ₂₀, Sİ₃₀, Sİ₅₀ biyoreaktörlerinde sırasıyla 3.4 mg/l, 17.95 mg/l, 14.6 mg/l, 9.55 mg/l ve 5.9 mg/l azalma göstermiştir. En fazla giderim Sİ₁₀ biyoreaktöründe gözlenmiştir. NH₄ değerleri ise sırasıyla 4.4 mg/l, 23. mg/l, 18.75 mg/l, 9.3 mg/l ve 7.65 mg/l azalma göstermiştir. Biyoreaktörlerin amonyum miktarlarının literatürde belirtilen ideal değer aralığında olduğu ve biyogaz üretim sürecinde toksik bir etki yapmadığı görülmüştür. Çalışmadaki başlangıç ve çıkış amonyum değerleri literatür ile karşılaştırıldığında amonyumun, biyoreaktörlerde herhangi bir toksik etki yapmadığı ve elde edilen sonuçların literatüre uygun olduğu görülmektedir.

4.10 T-Fosfat ve Orto-Fosfat Değerleri

Çevre bilimlerinde fosforun orto-fosfatlar, poli-fosfatlar ve organik fosfatlar olmak üzere üç önemli formu bulunmaktadır. Organik bileşiklere bağlı fosfor, toplam fosforun küçük bir oranını oluşturmaktadır. Evsel atık sular genellikle fosfor açısından zengindir ve 4-15 mg/l civarında fosfor içermektedir. Atık su arıtımın biyolojik süreçlerinde görev alan mikroorganizmalar üreme ve yeni hücre oluşturmak için fosfora gereksinim duymaktadır. Fosfor organik ve inorganik formda bulunabilir. Fosfat testi üç ayrı yöntemle yapılabilir. Toplam fosfat konsantrasyonu (PO₄⁻³) bir su veya atıksudaki tüm fosfor bileşiklerinin toplamıdır ve ortofosfatlar, polifosfatlar ve organik olarak bağlı fosfatları içerir. Ortofosfat (PO₄-P), asitte hidrolize olabilen fosfat ve organik fosfatlarında parçalanması ile birlikte toplam fosfor olarak ölçülebilir. Ortofosfatların miktarları çözünmüş inorganik fosforun oksitlenmiş formunun bir ölçüsüdür.

Fotosentezde en elverişli fosfor formudur. Yüksek ortofosfat konsantrasyonları genelde yosun kaynaklıdır. Endüstriyel atıksu, tarımsal aktiviteler ve evsel atıklardaki deterjan içerikleri temel fosfor bulaşma kaynakları arasında yer alır (Akbal, 2020).

Wang vd. (2016), yapmış oldukları çalışmada biyogaz çamurunun toplam fosfor değerini ön arıtmadan önce 16.37 mg/l, ön arıtmadan sonra ise 15.53 mg/l olarak bildirmişlerdir.

Töre (2020), yapmış olduğu çalışmada 15, 25 ve 35°C' lik sıcaklıklar için biyogaz çamurunda PO₄-P değerini girişte sırasıyla 26.2 mg/l, 24.4 mg/l ve 25.1 mg/l olarak, çıkışta sırasıyla 12.5 mg/l, 12.1 mg/l ve 12.9 mg/l olarak belirtmiştir. Giderim miktarlarının ise sırasıyla % 52.3, % 50.3 ve % 48.5 olduğunu bildirmiştir.

Telingün (2019), mezbaha atık suyu ile yapmış olduğu çalışmada, %10, %25 ve %40 konsantrasyonlarındaki çözeltiler için fosfat değerlerini sırasıyla 2.01 mg/l, 24.98 mg/l ve 2.38 mg/L olarak bildirmiştir.

Ermış (2020), yapmış olduğu çalışmada anaerobik çürütücü çıkış suyunda PO₄-P konsantrasyonunu 1.85–6.88 mg/L aralığında olduğunu bildirmiştir.

Çizelge 4.12 T-fosfat çıkış değerleri

Reaktör	T-Fosfat (Çıkış)	
	PO ₄ (mg/l)	PO ₄ (mg/l)
SI ₀	3.2716	2.3504
SI ₁₀	3.3094	2.4045
SI ₂₀	3.2114	2.2753
SI ₃₀	3.0841	2.1992
SI ₅₀	3.1126	1.9750

Çizelge 4.13 Orto-fosfat çıkış değerleri

Reaktör	Orto-Fosfat (PO ₄ -P, mg/l) (Çıkış)
SI ₀	88.5
SI ₁₀	102.6
SI ₂₀	73.35
SI ₃₀	92.8
SI ₅₀	54.6

Biyoreaktörlerin T-fosfat ve orto-fosfat çıkış değerleri çizelge 4.12 ve 4.13’ de sunulmuştur. T-fosfat için PO_4 değerleri SI_0 , SI_{10} , SI_{20} , SI_{30} , SI_{50} biyoreaktörlerinde sırasıyla 3.2716 mg/l, 3.3094 mg/l, 3.2114 mg/l, 3.0841 mg/l ve 3.1126 mg/l olarak ölçülmüştür. PO_4 değerleri ise SI_0 , SI_{10} , SI_{20} , SI_{30} , SI_{50} biyoreaktörlerinde sırasıyla 2.3504 mg/l, 2.4045 mg/l, 2.2753 mg/l, 2.1992 mg/l ve 1.9750 mg/l olarak ölçülmüştür. Orto-fosfat için ise $PO_4\text{-P}$ değerleri sırasıyla 88.5 mg/l, 102.6 mg/l, 73.35 mg/l, 92.8 mg/l ve 54.6 mg/l olarak ölçülmüştür. Çalışmada elde edilen sonuçların literatürde belirtilen değerlere uygun olduğu görülmüştür.

4.11 Nitrit ve Nitrat Değerleri

Nitratlar, ekosistem içinde bulunan bir azot formudur. Nitratlar temel bir bitki besin kaynağı olmakla beraber, fazlası önemli su kalite problemlerine yol açabilmektedir. Fosforla birlikte aşırı miktarda bulunan nitratlar, ötrofikasyonu hızlandırarak sulara yaşayan; hayvan ve bitki türlerinde değişikliğe ve bitki popülasyonunda artışa yol açmaktadır. Bu da sudaki çözünmüş oksijen miktarı, sıcaklık ve diğer göstergeleri etkilemektedir. Fazla miktarda bulunan nitratlar düşük çözünmüş oksijen seviyelerine yol açabilmekte ve yüksek seviyelerde (10 mg/L) sıcakkanlı hayvanlar için belirli şartlarda toksik etki yapabilmektedir. Yüzey sularında nitratların tabii seviyesi tipik olarak 1 mg/L den küçüktür. Sularda bulaşmaya yol açan başlıca nitrat kaynakları; endüstriyel atık sular, gübrelenmiş tarım arazilerinden su kaynaklarına taşınan akıntılar, septik çukurlardan sızmalar vb.dir. Nitrit azotu ise atık sulara önemsizdir. Çünkü nitrit kararsızdır ve kolaylıkla nitrata dönüşmektedir. Nitrit miktarı atık sulara 1 mg/l’ yi nadiren geçmektedir. Nitratlar ise azotun en ileri derecede oksitlenmiş şeklidir ve atık sulara 0-20 mg N/l konsantrasyonlarında bulunabilir (Akbal, 2020; Bilir, 2022).

Alburquerque vd. (2019), yapmış oldukları çalışmada $NO_3\text{-N}$ değerlerini sığır gübresi için en fazla 25.1 mg/l, en düşük 1.6 mg/l, atık çamur için en fazla 64.7 mg/l, en düşük 1.5 mg/l olarak bulmuşlardır.

Kaya ve Bilgin (2022), patates kabuklarını kullanarak yapmış oldukları biyogaz üretimi çalışmasında nitrat giriş değerlerini 14,06 mg/l, 52,747 mg/l, 12,09 mg/l ve 51,18 mg/l olarak bulduklarını bildirmişlerdir.

Telingün (2019), mezbaha atık suyu ile yapmış olduğu çalışmada, %10, %25 ve %40 konsantrasyonlarındaki çözeltiler için nitrat değerlerini sırasıyla 2.86 mg/, 5.17 mg/ ve 5.73 mg/l olarak bildirmiştir.

Çizelge 4.14 Biyoreaktörlerin nitrit çıkış değerleri

Reaktör	Nitrit (Çıkış)	
	NO ₂ -N (mg/l)	NO ₂ (mg/l)
Sİ ₀	0.615	0.370
Sİ ₁₀	0.115	0.390
Sİ ₂₀	0.135	0.445
Sİ ₃₀	0.235	0.770
Sİ ₅₀	0.360	1.180

Çizelge 4.15 Biyoreaktörlerin nitrat çıkış değerleri

Reaktör	Nitrat (Çıkış)	
	NO ₃ -N (mg/l)	NO ₃ (mg/l)
Sİ ₀	20.100	89.300
Sİ ₁₀	17.750	79.050
Sİ ₂₀	22.350	99.350
Sİ ₃₀	21.450	95.250
Sİ ₅₀	33.600	149.200

Biyoreaktörlerin nitrit ve nitrat çıkış değerleri çizelge 4.14 ve 4.15’ de gösterilmiştir. Nitrit değerleri Sİ₀, Sİ₁₀, Sİ₂₀, Sİ₃₀, Sİ₅₀ biyoreaktörlerinde sırasıyla 0.37 mg/l, 0.39 mg/l, 0.445 mg/l, 0.7 mg/l ve 1.18 mg/l olarak ölçülmüştür. En yüksek değer Sİ₅₀ karışımında olduğu tespit edilmiştir. Nitrat değerleri ise Sİ₀, Sİ₁₀, Sİ₂₀, Sİ₃₀, Sİ₅₀ biyoreaktörlerinde sırasıyla 89.3 mg/l, 79.05 mg/l, 99.35 mg/l, 95.25 mg/l ve 149.2 mg/l olduğu görülmüştür. Çalışmada elde edilen sonuçların literatürde belirtilen değerlere uygun olduğu görülmüştür.

4.12 Toplam Azot Değerleri

Önemli bir hayat unsuru olan azot; pek çok kompleks kimyasal ve biyolojik değişikliklere maruz kalır. Canlı ve cansız materyalle birleşir ve azot çevrimi denilen bir

devridaim prosesine sahiptir. Nitrat, nitrit, amonyak ve amonyum tuzları, albumin azotu ve organik protein molekülleri azotu formunda bulunabilmektedir. Toplam azot organik ve inorganik tüm azot formlarını ifade etmektedir. Azotun sularda bulunan en kararlı hali nitrat, en az kararlı hali ise amonyumdur. Nitrit daha az karardır ve nitrattan daha az miktarlarda bulunur. Azotun oksidasyonu azalan veya kararsızlık yönü olarak nitrat → nitrit → amonyak → organik azot şekline ifade edilebilir. Organik azot; canlı organizmaların yan ürünü olarak meydana gelir. Organik azot terimi proteinler, peptitler, nükleik asitler, üre ve çok sayıda sentetik organik materyali içerir (Akbal, 2020).

Sindirim ürünlerinin sıvı fazı genellikle amonyum (NH_4^+), fosfat (P) ve potasyum (K) gibi bitki tarafından kullanılabilen besinler açısından zengindir. Ek olarak, sindirim ürünlerinin katı fazının mikrobiyal ayrışması ve mineralizasyonu ile daha fazla azot (N) bitki tarafından kullanılabilir hale gelmektedir. Anaerobik sindirim, daha sonra biyogaz olarak kullanılmak üzere organik hammaddeden metan gazı ürettiğinden, sindirim ürünleri hammaddeye kıyasla daha düşük karbon-azot oranına (C/N oranına) sahiptir. Ayrışma süresine bağlı olsa da, yaklaşık 25'ten düşük bir C/N oranı, genellikle organik maddenin toprak mikrobiyal topluluğunun azot ihtiyacına göre bir azot fazlalığına sahip olduğunu ve bunun amonyuma, yani bitki tarafından kullanılabilir mineral azota mineralize edilebileceğini ifade eder. Biyogaz üretimi için kullanılan hammadde çeşitliliği nedeniyle, sindirim ürünlerinin gübre azot değerinin verimliliği ve kesin öngörülebilirliği zordur (Sogn vd., 2018).

Wang vd. (2016), yapmış oldukları çalışmada biyogaz çamurunun toplam azot değerini ön arıtmadan önce 205.75 mg/l, ön arıtmadan sonra ise 198.15 mg/l olarak bildirmişlerdir.

Zhao vd. (2019), yapmış oldukları çalışmada biyogaz çamurunun toplam azot değerini ön arıtmadan önce 213.56 mg/, ön arıtmadan sonra ise 182.64 mg/l olarak bildirmişlerdir.

Çizelge 4.16 Toplam azot başlangıç ve çıkış değerleri

Reaktör	Toplam Azot (N, mg/l) (Başlangıç)	Toplam Azot (N, mg/l) (Çıkış)
SI₀	31	34.4000 ± 10.182
SI₁₀	34.2	44.5000 ± 3.5355
SI₂₀	43	50.8000 ± 7.3539
SI₃₀	67.6	47.0000 ± 7.3539
SI₅₀	56.4	65.5000 ± 8.06102

± = standart sapma

Biyoreaktörlerin toplam azot başlangıç ve çıkış değerleri Çizelge 4.16' da sunulmuştur. Başlangıç sonuçları incelendiğinde SI₀, SI₁₀, SI₂₀, SI₃₀, SI₅₀ biyoreaktörleri sırasıyla 31 mg/l, 34.2 mg/l, 43 mg/l, 56.4 mg/l ve 67.6 mg/l azot içermektedir ve en yüksek azot miktarı SI₅₀ biyoreaktöründe görülmektedir. Çıkış değerleri incelendiğinde SI₀, SI₁₀, SI₂₀ ve SI₅₀ biyoreaktörlerinde sırasıyla %10, %30, %18 ve %16 artış olduğu, SI₃₀ biyoreaktöründe ise %30 değerinde azot giderimi olduğu görülmektedir. Çalışmada bulunan sonuçların literatürde belirtilen değerlerden düşük olduğu görülmüştür.

5. SONUÇ

Biyogaz üretiminde hayvan gübresi, yaygın olarak kullanılan ve Türkiye'de önemli bir potansiyele sahip olan bir organik maddedir. Ancak, hayvancılık yönetiminde karşılaşılan bazı sorunlar, istenilen verimin alınmasını engellemektedir. Bu sorunların en başında, hayvansal atıkların herhangi bir işlem görmeden arazilerde depolanması gelmektedir. Bu şekilde depolanan atıklar, yağmur sularıyla yıkanarak yer altı ve yer üstü sularını kirletmektedir. Ayrıca, atıklardan açığa çıkan kötü kokulu gazlar ve patojenik mikroorganizmalar, çevre ve insan sağlığını olumsuz etkilemektedir. Bir diğer sorun ise, Türkiye'de hayvancılığın yaygın olarak küçük ölçekli işletmeler şeklinde yapılmasıdır. Bu durum, sağlam bir yönetim sisteminin kurulmasını ve biyogazda kullanılacak hayvan gübresi miktarının artırılmasını engellemektedir. Bu sorunların çözümü için, hayvansal atıkların uygun şekilde depolanması ve bertaraf edilmesi gerekmektedir. Ayrıca, hayvancılık işletmelerinde daha modern yönetim sistemlerinin uygulanması da önemlidir. Bu sayede, biyogaz üretiminde hayvan gübresinden daha verimli bir şekilde yararlanılması mümkün olacaktır.

Hayvansal atıklar, organik gübre ve biyogaz üretimi için anaerobik çürütme işleminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, bazı hayvansal atıklar yapısal özellikleri nedeniyle tek başına anaerobik çürütüldüğünde olumsuz sonuçlara yol açabilmektedir.

Lignoselülozik malzemeler, anaerobik sindirimde yavaş bozunmaları nedeniyle düşük metan verimine neden olur. Hayvan gübresinin lignoselüloz malzemelere eklenmesi, bu malzemelerin bozunmasını hızlandırarak metan verimini artırabilir.

Lignoselülozik malzemeler ve hayvan gübresi birlikte anaerobik olarak sindirildiğinde, aşağıdaki olumlu etkiler gözlenir:

- Tamponlama kapasitesi artar; Lignoselülozik malzemeler, hayvan gübresinin pH değerini dengelemeye yardımcı olur. Bu, anaerobik sindirim işleminin daha verimli olmasını sağlar.
- Potansiyel toksik bileşikler seyreltilir; Lignoselülozik malzemeler, hayvan gübresinde bulunan potansiyel toksik bileşikleri bağlamaya yardımcı olur. Bu, bakteri çeşitliliğini ve amonyak inhibisyonu riskini azaltır.

Biyogaz üretimi, çevre dostu ve sürdürülebilir bir enerji kaynağı olarak kabul edilmesine rağmen, yaygın olarak kullanılmamaktadır. Bunun başlıca nedenleri, biyogaz üretim sürecinin kararsızlığı, substratın biyolojik olarak parçalanabilirliğinin düşük olması ve üretim süresinin uzun sürmesidir.

Bu çalışmada, bu sorunların üstesinden gelmek için idrar ve kâğıt atıklarının kofermantasyonu uygulanmıştır. Kofermantasyon, farklı biyo-kütle kaynaklarının birlikte fermentasyonudur. Bu işlem, biyogaz üretimini hızlandırabilir, verimini artırabilir ve metan oranını yükseltebilir.

Biyogaz üretimi için biyoreaktörlere eklenen karışımlar, toplam 66 gün boyunca işletilmiştir. SI_{10} , SI_{20} ve SI_{30} biyoreaktörlerinde gaz üretimi 38. günde, SI_0 biyoreaktöründe ise 40. günde sona ermiştir. SI_{50} biyoreaktöründeki gaz üretimi ise işletim süresi boyunca devam etmiş ve 66. gün gaz üretim sistemi ekonomik olmadığı için durdurulmuştur.

Kümülatif spesifik günlük gaz verimleri incelendiğinde, en yüksek verimli biyoreaktör 203.3823 ml/gr UKM miktarı ile SI_{50} biyoreaktörü, en düşük verim gösteren biyoreaktör ise 68.5836 ml/gr UKM miktarı ile SI_{30} biyoreaktörü olduğu görülmüştür.

Biyoreaktörlerin kümülatif spesifik metan verimi incelendiğinde, en yüksek metan verimi 135.85 ml/gr UKM miktarı ile SI_{50} biyoreaktöründe, en düşük metan verimi 33.55 ml/gr UKM miktarı ile SI_{30} biyoreaktöründe görülmüştür.

İnek idrarı içeren farklı karışım oranlarındaki biyoreaktörlerde toplam katı madde giderimi, karışım oranına bağlı olarak değişmiştir. SI_{50} biyoreaktöründe toplam katı madde giderimi, diğer biyoreaktörlere göre en yüksek seviyede gerçekleşmiştir. SI_{50} biyoreaktöründe toplam katı madde giderimi, 18.6924 g olarak belirlenmiştir. SI_{30} , SI_{20} , SI_{10} ve SI_0 biyoreaktörlerinde ise toplam katı madde giderimleri sırasıyla 16.9009 g, 15.8686 g, 14.8606 g ve 13.9984 g olarak tespit edilmiştir.

Uçucu katı madde giderimi açısından da SI_{50} biyoreaktöründe en yüksek performans elde edilmiştir. SI_{50} biyoreaktöründe uçucu katı madde giderimi, 13.025 g olarak belirlenmiştir. SI_{30} , SI_{20} , SI_{10} ve SI_0 biyoreaktörlerinde ise uçucu katı madde giderimleri sırasıyla 12.8008 g, 12.7247 g, 12.5955 g ve 12.6496 g olarak tespit edilmiştir.

Çalışmada uygulanan karışım oranlarının çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ) üretimi ve tüketiminde etkili olduğu görülmüştür. SI_{30} , SI_{20} , SI_{10} ve SI_0 biyoreaktörlerinde giriş çKOİ değerlerine göre çıkış çKOİ değerleri artış göstermiştir. Bu artışlar sırasıyla 1200.8 mg/L, 1666.05 mg/L, 2316.2 mg/L ve 4409.2 mg/L olmuştur. Yalnızca SI_{50} biyoreaktöründe çKOİ giderimi olmuştur. SI_{50} biyoreaktöründe çKOİ giderimi, 708 mg/L olarak tespit edilmiştir.

Hızlı ayrışabilir yüksek çKOİ içeriği nedeniyle SI_{50} biyoreaktöründe diğer karışımlara göre yüksek biyogaz verim artışı görülmüştür. Bu değer, SI_{50} biyoreaktörünün besin miktarı açısından zengin ve mikroorganizmalar tarafından daha kullanılabilir olduğunu göstermektedir. SI_{50} biyoreaktöründeki bu verim, diğer dört karışımda hız sınırlayıcı basamağın hidroliz olduğu ancak SI_{50} karışımında metanojen aktivitesinin çürütme hızını belirlediği şeklinde açıklanabilir. Başka bir deyişle, SI_{50} biyoreaktöründe hidroliz aşaması çok hızlı gerçekleştiği için, metanojen aktivitesi çürütme hızını belirlemeye başlamıştır. Bu durum, daha yüksek biyogaz verimi sağlamıştır.

Bu çalışma sonucunda inek idrarı, birlikte sindirimde eksik besinleri sağlamak, inhibitör maddeleri seyreltmek ve ko-substratlar arasındaki mikrobiyal sinerjizmi sağlamak amacıyla kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.



KAYNAKLAR

- Akbal, F. (2020). Azot ve fosfor bileşiklerinin su kalitesine etkileri. Erişim tarihi: 26 Aralık 2023. Erişim adresi: <https://avys.omu.edu.tr>
- Akbay, H. E. G. (2022). *Meyve işleme endüstrisi atıkları ve arıtma çamurunun anaerobik kofermantasyonu: fizikokimyasal ön işlemlerin biyogaz üretimine etkisinin araştırılması*. Doktora tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, Türkiye.
- Akhmetov, N. (2023). *İnek, at, deve gübresi ve mısır silajından biyogaz üretimi*. Doktora tezi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- Aksay, M. V., Ozkaymak, M., Calhan, R. (2018). Co-digestion of cattle manure and tea waste for biogas production. *International Journal of Renewable Energy Research*, 8(3), 1347-1353.
- Alburquerque, J. A., De la Fuente, C., Campoy, M., Carrasco, L., Nájera, I., Baixauli, C., Bernal, M., P. (2012). Agricultural use of digestate for horticultural crop production and improvement of soil properties. *European Journal of Agronomy*, 43, 119-128.
- Altınbaş, M., Çiçek, O. A. (2019). Anaerobic co-digestion of chicken and cattle manures: free ammonia inhibition. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 41(9), 1097-1109.
- Alrawi, R. A., Ahmad, A., Ismail, N., Kadir, M. O. A. (2011). Anaerobic co-digestion of palm oil mill effluent with rumen fluid as a co-substrate. *Desalination*, 269(1-3), 50-57.
- Anonim. (2019). Selüloz nedir. Erişim tarihi: 25 Aralık 2021. Erişim adresi: <https://www.biyologlar.com/>
- Anonim. (2020). Kâğıt üreticileri hammadde sorunu yaşamakta mı. Erişim tarihi: 25 Aralık 2021. Erişim adresi: <https://www.cagdaskagit.com/tr/blog/>
- Anonim. (2022). Van nüfusu. Erişim tarihi: 14 Aralık 2023. Erişim adresi: <https://www.nufusu.com/il/van-nufusu>
- Anonim, (2023). Ton eşdeğer petrol. Erişim tarihi: 10 Aralık 2023. Erişim adresi: <https://evy.yasar.edu.tr/wp-content/uploads/2015/11/TEP.pdf>.
- APHA. (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association, Washington, USA.
- Ay, Ö., Kaya, A. (2020). Kahramanmaraş ilinin hayvansal atık kaynaklı biyogaz potansiyeli. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 10(4), 2822-2830.
- Begum, S., Anupaju, G. R., Sridhar, S., Bhargava, S. K., Jegatheesan, V., Eshtiaghi, N. (2018). Evaluation of single and two stage anaerobic digestion of landfill leachate: effect of ph and initial organic loading rate on volatile fatty acid (VFA) and biogas production. *Bioresource Technology*, 251, 364-373.
- BEPA. (2023). *Biyokütle enerjisi potansiyeli atlası*. Erişim tarihi: 12.10. 2023. Erişim adresi: <https://enerji.gov.tr/eigm-resources>
- Bilir, B. (2022). Tarımsal kaynaklı nitrat (NO₃⁻) kirliliği üzerine çevre faktörlerinin etkisi. *Sirnak University Journal of Sciences*, 3(2), 13-23.
- Budiyono, B., Syaichurrozi, I., Sumardiono, S. (2013). Biogas production from bioethanol waste: the effect of pH and urea addition to biogas production rate. *Waste Technology*, 1(1), 1-5.

- Canan, A. (2021). *Biyogaz üretiminde farklı katkı maddelerinin biyogaz verimine etkisinin incelenmesi*, Doktora tezi. Karabük Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Karabük, Türkiye.
- Cerón-Vivas, A., Cáceres, K. T., Rincón, A., Cajigas, Á. A. (2019). Influence of pH and the C/N ratio on the biogas production of wastewater. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 92, 70-79.
- Ceyhan, Ö. (2022). *Evsel ve yemekhane atıklarından biyogaz üretimine işletim koşullarının etkisinin yapay sinir ağları ile incelenmesi*, Yüksek lisans tezi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- Charbonneau, É., Binggeli, S., Dion, J. M., Pellerin, D., Chantigny, M. H., Godbout, S., Fournel, S. (2019). Optimal housing and manure management strategies to favor productive and environment-friendly dairy farms in québec, canada: part 1. representative farm simulations. *Transactions of the American Society of Agricultural and Biological Engineers*, 62(4), 959-972.
- Çakır, İ. T., Şenol, H., Kaygusuz, E. (2023). Anaerobik biyoreaktördeki sığır gübresinin biyometan veriminin termal ön işlemlerle artırılması. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 13(2), 652-664.
- Çalhan, R. (2017). *Büyükbaş hayvan gübresi, peyniraltı suyu ve tavuk gübresinin kofermantasyon yöntemi ile biyogazlaştırılması*, Doktora tezi. Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, Türkiye.
- Çelen, E. (2018). *Pastörizasyon ön işleminin biyogaz üretim verimine etkisi*, Yüksek lisans tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- Çelikkaya, H. (2016). Biyogaz. **Fırat Kalkınma Ajansı**, Türkiye.
- Çilingir, E. Ç. (2018). *Mikroalga destekli asit ve alkali ön arıtımın tavuk atıklarından biyogaz üretimine etkisi*, Yüksek lisans tezi. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- Das, S. (2017). Mechanical properties of wwaste paper/jute fabric reinforced polyester resin matrix hybrid composites. *Carbohydrate polymers*, 172, 60-67.
- Dindar, E. Yılmaz, N. A. (2022). Atık aktif çamurda biyogaz üretiminin artırılmasına termal ve kimyasal dezentegrasyonun etkisi. *Bursa Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 27, 2.
- Dursun, B., Demir, C., Kocabey, S., Gönülol, E. (2015). Trakya’da tarımda yenilenebilir enerji kaynaklarının etkin kullanımı. *Tarım Makinaları Bilimi Dergisi*, 11(1), 47-53.
- Eduok, S., John, O., Ita, B., Inyang, E., Coulon, F. (2018). Enhanced biogas production from anaerobic co-digestion of lignocellulosic biomass and poultry feces using source separated human urine as buffering agent. *Frontiers in Environmental Science*, 6, 67.
- Ermış, H. (2020). *Microalgae growth in anaerobic digestate for high-value product recovery*, Doktora tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- Ersoy, E., Ugurlu, A. (2020). The potential of turkey's province-based livestock sector to mitigate GHG emissions through biogas production. *Journal of Environmental Management*, 255, 109858.
- Ekmekyapar, T. (2001). Hayvan barınaklarında çevre koşullarının düzenlenmesi. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları*, 698.

- Estevez, M. M., Linjordet, R., Morken, J. (2012). Effects of steam explosion and co-digestion in the methane production from salix by mesophilic batch assays. *Bioresource Technology*, 104, 749-756.
- Fardous, M. R., Nasrin, M. S., Shakil, M. E., Islam, M. S., Hoque, M. A., Islam, M. N. (2020). Cow urine for enhancement of biogas production and fertilizer quality of biogas slurry. *Journal of Scientific Research*, 12(1), 135-144.
- Gezginç, Ö. (2022). Van ili hayvancılığının mevcut durumu. *Antakya Veteriner Bilimleri Dergisi*, 1(1), 40-52.
- Gülen, J., Çeşmeli, Ç. (2012). Biyogaz hakkında genel bilgi ve yan ürünlerinin kullanım alanları. *Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 5(1), 65-84.
- Güler, N. Ü. (2020). *Yerli kaynaklardan biyogaz üretimi ve oksi biyogaz yanması*, Yüksek lisans tezi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- Halder, N. (2017). Thermophilic biogas digester for efficient biogas production from cooked waste and cow dung and some field study. *International Journal of Renewable Energy Research*, 7(3), 1062-1073.
- Harirchi, S., Wainaina, S., Sar, T., Nojoumi, S.A., Parchami, M., Parchami, M., Taherzadeh, M.J. (2022). Microbiological insights into anaerobic digestion for biogas, hydrogen or volatile fatty acids (VFAs): a review. *Bioengineered*, 13(3), 6521-6557.
- Haque, M. S., Haque, M. N. (2006). Studies on the effect of urine on biogas production. *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research*, 41(1-2), 23-32.
- In, W., Seno, J. (2010). The influence of total solid contents on biogas yield from cattle manure using fluid rumen inoculum. *Energy Research Journal*, 1(1), 6-11.
- İlbaş, M., Şahin, M., Karyeyen, S. (2018). 3D numerical modelling of turbulent biogas combustion in a newly generated 10 kw burner. *Journal of the Energy Institute*, 91(1), 87-99.
- İrfan, A. R. (2023). Farklı hayvan gübreleri ve mısır silajından biyogaz üretmek için optimum şartların belirlenmesi: box-behnken tasarımı ve mekanizması. *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi*, 10(3), 640-649.
- İlçin, İ. H. (2022). *Korona boşalmasının, tarım atığı niteliğindeki fıstık kabuğundan biyogaz üretimi üzerindeki etkisinin araştırılması*. Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Siirt, Türkiye.
- İlkılıç, C., Deviren, H. (2011). Biyogaz üretimi ve üretimi etkileyen faktörler. **6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11)**, Elazığ, Türkiye
- Janni, K., Cortus, E. (2020). Common animal production systems and manure storage methods. ***Animal Manure: Production, Characteristics, Environmental Concerns, and Management*** (vol. 67, pp. 27-43). American Society of Agronomy Special Publications: America.
- Jayaraj, S., Deepanraj, B., Sivasubramanian, V. (2014). Study on the effect of ph on biogas production from food waste by anaerobic digestion. **In Proceedings of the 9th Annual Green Energy Conference**, Tianjin, China.
- Kara, G. (2022). *Lignoselülozik atıklardan biyogaz üretiminin nanopartikül destekli rumen ön işlemi ile artırılması*, Yüksek lisans tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- Kalamdhad, A. S., Kazmi, A. A. (2009). Rotary drum composting of different organic waste mixtures. *Waste Management & Research*, 27(2), 129-137.

- Karataş, Y. (2020). *Selülozik atıkların parçalama yöntemleri ile geri dönüştürülebilirliği*, Yüksek lisans tezi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Türkiye.
- Kainthola, J., Kalamdhad, A. S., Goud, V. V. (2019). Enhanced methane production from anaerobic co-digestion of rice straw and hydrilla verticillata and its kinetic analysis. *Biomass and Bioenergy*, 125, 8-16.
- Kara, A., Şenol, H. (2022). Endüstriyel anaerobik reaktörler için enerji dönüşümünün hızlandırılmasına yönelik bir çalışma. *Süleyman Demirel University Faculty of Arts and Science Journal of Science*, 17(2), 349-358.
- Kaya, N., Bilgin, M. (2022). Biogas production from potato peel. *Acta Biologica Turcica*, 35(1), 49-56.
- Kurt, A. (2021). Düzce ilinin tarımsal ve hayvansal kaynaklı biyogaz ve kompost elde edilebilirlik potansiyelinin değerlendirilmesi. *Yalvaç Akademi Dergisi*, 6(1), 14-26.
- Li, W., Loh, K. C., Zhang, J., Tong, Y. W., Dai, Y. (2018). Two-stage anaerobic digestion of food waste and horticultural waste in high-solid system. *Applied Energy*, 209, 400-408.
- Li, W., Khalid, H., Amin, F. R., Zhang, H., Dai, Z., Chen, C., Liu, G. (2020). Biomethane production characteristics, kinetic analysis, and energy potential of different paper wastes in anaerobic digestion. *Renewable Energy*, 157, 1081-1088.
- Loyon, L. (2018). Overview of animal manure management for beef, pig, and poultry farms in France. *Frontiers in Sustainable Food Systems*, 2, 36.
- Maamri, S., Amrani, M. (2014). Biogas production from waste activated sludge using cattle dung inoculums: effect of total solid contents and kinetics study. *Energy Procedia*, 50, 352-359.
- MGM. (2022). *Van Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Meteoroloji Genel Müdürlüğü*. <https://www.mgm.gov.tr/veridegerlendirme/il-ve-ilceler-istatistik.aspx?m=>
- Mishra, S.K., Pradhan, P., Choudhury, S., Jena, S.P. (2022). Biogas production from dried banana leaves using cow urine as a biocatalyst. *Recent Advances in Mechanical Engineering*, 371-378.
- Momoh, O. L. Y., Nwaogazie, L. I. (2011). The effect of waste paper on the kinetics of biogas yield from the co-digestion of cow dung & water hyacinth. *Biomass and Bioenergy*, 35, 1345-1351.
- Moretta, F., Goracci, A., Manenti, F., Bozzano, G. (2022). Data-driven model for feedstock blending optimization of anaerobic co-digestion by BMP maximization. *Journal of Cleaner Production*, 375, 134140.
- Neshat, S. A., Mohammadi, M., Najafpour, G. D., Lahijani, P. (2017). Anaerobic Co-digestion of animal manures and lignocellulosic residues as a potent approach for sustainable biogas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 308-322.
- Niles, M. T., Wiltshire, S., Lombard, J., Branan, M., Vuolo, M., Chintala, R., Tricarico, J. (2022). Manure management strategies are interconnected with complexity across us dairy farms. *Plos One*, 17(6), e0267731.
- Nnaji, U. U. N., Ofon, U. A. Offiong, A. O. (2021). Anaerobic co-digestion of spent coconut copra with cow urine for enhanced biogas production. *Waste Management & Research*, 39(4), 594-600.
- Ofoefule, A. U., Nwankwo, J. I., Ibeto, C. N. (2010). Biogas production from paper waste and its blend with cow dung. *Pelagia Research Library*, 1(2), 1-8.

- Okuroğlu, M., Yağanoğlu, A.V. (2015). *Kültürteknik* (vol. 157, pp. 183-188). Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları: Erzurum, Türkiye.
- Olgun, M. (2016). *Tarımsal Yapılar* (vol. 1577, pp. 529). Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları: Erzurum, Türkiye.
- Orhorhoro, E. K., Ebunilo, P. O., Sadjere, G. E. (2017). Experimental Determination of effect of total solid (TS) and volatile solid (VS) on biogas yield. *American Journal of Modern Energy*, 3(6), 131-135.
- Ostrem, K., Themelis, N. J. (2004). Greening waste: anaerobic digestion for treating the organic fraction of municipal solid wastes. *Earth Engineering Center Columbia University*, 6-9.
- Öztürk, M. (2005). Hayvan gübresinden biyogaz üretimi. *Çevre ve Orman Bakanlığı*, 5, 8-18.
- Patinvoh, R. J., Feuk-Lagerstedt, E., Lundin, M., Sárvári Horváth, I., Taherzadeh, M. J. (2016). Biological pretreatment of chicken feather and biogas production from total broth. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 180, 1401-1415.
- Polat, H. E. (2007). *Ankara ili büyükbaş hayvancılık işletmelerinde atık yönetim sistemlerinin değerlendirilmesi*. Doktora tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- Piro, E. (2019). *Biyogaz üretiminde kullanılan buğday samanının NaOH yerine van gölü suyu ile ön muamelesinin değerlendirilmesi*, Yüksek lisans tezi. Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bitlis, Türkiye.
- Ripoll, V., Agabo-García, C., Solera, R., Perez, M. (2020). Modelling of the anaerobic semicontinuous co-digestion of sewage sludge and wine distillery wastewater. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 6, 1880-1889.
- Rodriguez, C., Alaswad, A., El-Hassan, Z., Olabi, A. G. (2017). Mechanical pretreatment of waste paper for biogas production. *Waste Management*, 68, 157-164.
- Siddiqui, Z., Horan, N. J., Anaman, K. (2011). Optimisation of C:N ratio for co-digested processed industrial food waste and sewage sludge using the BMP test. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 9(1), 1-12.
- Sogn, T. A., Dragicevic, I., Linjordet, R., Krogstad, T., Eijsink, V. G., Eich-Greatorex, S. (2018). Recycling of biogas digestates in plant production: NPK fertilizer value and risk of leaching. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, 7, 49-58.
- Syaichurrozi, I., Sumardiono, S. (2013). Predicting kinetic model of biogas production and biodegradability organic materials: biogas production from vinasse at variation of COD/N ratio. *Bioresource Technology*, 149, 390-397.
- Şenol, H., Elibol, E. A., Açıkel, Ü., Şenol, M. (2017). 2016' da Türkiye'de kanatlı hayvanlardan üretilebilecek biyogaz ve elektrik enerji potansiyeli. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 6(1), 1-11.
- Şenol, H., Demir, S., Elibol, E. A. (2020). Investigation of biogas production by applying thermal pretreatments from mixtures of different fruit wastes and organic raw chicken waste. *Journal of The Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 35(2).
- Şimşek, E. (1996). *Büyük damızlık süt sığırcılığı işletmesi optimum tasarımı*, Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, , Bursa. Türkiye.

- Şirin, Ü., Kocaman, B. (2016). Erzurum ve çevresi süt sığırcılığı işletme binalarının optimum tasarımı. *Journal of Agricultural Faculty of Gaziosmanpaşa University*, 33(3), 28-38.
- Şirin, Ü. (2017). *Erzurum ili kış koşullarında buzağı ahırında zemin altı borulu doğal havalandırma sisteminin etkinliği üzerine bir araştırma*, Doktora Tezi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum. Türkiye.
- Şirin, Ü., Kızıloğlu, F. Tüfenkçi, Ş. (2019). Van ili yöresi iklim koşullarına uygun süt sığırcılığı ahırlarının planlanması. *Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi*, 8(3), 155-166.
- Tampio, E. A., Blasco, L., Vainio, M. M., Kahala, M. M., Rasi, S. E. (2019). Volatile fatty acids (VFAs) and methane from food waste and cow slurry: comparison of biogas and VFA fermentation processes. *Gcb Bioenergy*, 11(1), 72-84.
- Tayyab, A., Ahmad, Z., Mahmood, T., Khalid, A., Qadeer, S., Mahmood, S., Anjum, M. (2019). Anaerobic co-digestion of catering food waste utilizing parthenium hysterophorus as co-substrate for biogas production. *Biomass and Bioenergy*, 124, 74-82.
- Telingün, Ş. G. (2019). *Mezbaha atık sularının vesicularia dubyana (brotherus) ile ıslahı*, Yüksek lisans tezi. Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adıyaman, Türkiye.
- Thakur, S., Barjibhe, R. (2020). Investigation and improvement of content of methane in biogas generated from municipal solid waste. *E3S Web of Conferences*, 170, 0400.
- Toprak, D., Yılmaz, G., Yılmaz, T., Gülpınar, K., Çakmak, Y., Yücel, A., Uçar, D. (2019). Kâğıt endüstrisi atık sularının biyolojik arıtılabilirliği, biyogaz üretimi ve çoklu reaktör sistemleri ile süreç optimizasyonu. *Harran Üniversitesi Mühendislik Dergisi*, 4(3), 29-37.
- Töre, A. K. (2020). *Sentetik biyogaz çamurunda algal biyokütle üretimi ve nütrient gideriminde sıcaklığın etkisi*, Yüksek lisans tezi. Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray, Türkiye.
- Tuncay, K. (2022). *Büyükbaş hayvan gübresinin anaerobik sindirimi başlangıcında rumen içeriğinin kosubstrat ve inokulum olarak kullanılması*, Yüksek lisans tezi. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, Türkiye.
- Van Soest, P. V., Robertson, J. B., Lewis, B. A. (1991). Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber, and nonstarch polysaccharides in relation to animal nutrition. *Journal of Dairy Science*, 74(10), 3583-3597.
- Villanueva, A., Wenzel, H. (2007). Paper waste—recycling, incineration or landfilling? a review of existing life cycle assessments. *Waste management*, 27(8), S29-S46.
- Wang, Z. W., Zhao, Y. J., Ge, Z. G., Zhang, H., Sun, S. Q. (2016). Selection of microalgae for simultaneous biogas upgrading and biogas slurry nutrient reduction under various photoperiods. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 91(7), 1982-1989.
- Wedel, A. W. (2018). Sand bedding for dairy cows: benefits, cubicles, and manure handling. **In 10th International Livestock Environment Symposium (ILES X)**, American Society of Agricultural and Biological Engineers.
- White, J. (2011). *Biogas generation potential of coconut copra in the anaerobic digestion process*, Master's thesis. Department of Civil Engineering University Of Canterbury, Christchurch, New Zealand.

- Xu, Z., Zhao, M., Miao, H., Huang, Z., Gao, S., Ruan, W. (2014). In situ volatile fatty acids influence biogas generation from kitchen wastes by anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 163, 186-192.
- Yavini, T. D., Chia, A. I., John, A. (2014). Evaluation of the effect of total solids concentration on biogas yields of agricultural wastes. *International Research Journal of Environment Sciences*, 3(2), 70-75.
- Yılmaz, S. (2007). *Alternatif besin yan ürünlerinden bakteriyel selüloz üretimi*, Yüksek lisans tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- Yılmaz, E. (2018). *Lignoselülozik biyokütlenin sıvı piroliz ürünlerinden levoglukozanın kazanılması ve biyoetanol üretiminde kullanılması*, Yüksek lisans tezi. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, Türkiye.
- Yılmaz, A. (2019). Türkiye’de biyogaz üretimi ve kurulu santrallerin ürettiği elektrik enerjisi. *Ecological Life Sciences*, 14(1), 12-28.
- Yonathan, A., Prasetya, A. R., Pramudono, B. (2013). Produksi biogas dari eceng gondok (*eichhornia crassipes*): kajian konsistensi dan ph terhadap biogas dihasilkkan. *Jurnal Teknologi Kimia dan Industri*, 211-215.
- Zhao, Y., Guo, G., Sun, S., Hu, C., Liu, J. (2019). Co-pelletization of microalgae and fungi for efficient nutrient purification and biogas upgrading. *Bioresource Technology*, 289, 121656.





ÖZ GEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Büşra KABAY

Eğitim Bilgileri

Lisans

Üniversite : Bayburt Üniversitesi

Fakülte : Mühendislik Fakültesi

Bölüm : İnşaat Mühendisliği

Mezuniyet Yılı : 2019

Akademik Yayınlar

Şirin, Ü., Karaman, S., Kabay, B. (2022). Van ilindeki tarım ürünleri muhafaza depoları üzerine bir araştırma. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 10, 2730-2736.



VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih 21/12/2023

Tez Başlığı: Gübre Yatağında Katı- Sıvı Ayrımı Uygulanmış İdrarın Biyogaz Potansiyelinin Belirlenmesi

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışmamın, kapak sayfası, giriş, ana bölümler ve sonuç bölümlerinden oluşan toplam 42 (kırk iki) sayfalık kısmına ilişkin, 21/12/2023 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından **TURNİTİN** adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre tezimin benzerlik oranı **%13 (yüzde on üç)** dür.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit match size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

Tarih ve İmza
21/12/2023

Adı Soyadı: Büşra KABAY

Öğrenci No: 20910001318

Anabilim Dalı: Biyosistem Mühendisliği

Programı: Biyosistem Mühendisliği

Statüsü: (X) Yüksek lisans () Doktora

DANIŞMAN

ENSTİTÜ ONAYI

UYGUNDUR

UYGUNDUR

